

**„Untersuchungen zur Mobilität von
Chlorbenzolverbindungen in schadstoffbelasteten Böden am
Beispiel des Industrieparks Frankfurt-Höchst (IPH)“**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. agr.)

am Fachbereich 09

„Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“

der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von

Christian Felten

Gießen, 2018

Mit Genehmigung des Fachbereichs Agrarwissenschaften,
Ökotoxikologie und Umweltmanagement der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Prüfungskommission:

1. Gutachter(in): Prof. Dr. Stefan A. Gäth

2. Gutachter(in): Prof. Dr. Sylvia Schnell

Prüfer(in): Prof. Dr. Jan Siemens

Prüfer(in): Prof. Dr. Christoph Müller

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Marc F. Schetelig

Tag der Disputation: 19/12/2018

Inhalt

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
Kurzfassung	1
Abstract	2
1. Einleitung und Zielsetzung	3
2. Stand des Wissens.....	6
2.1 Die Altlastenproblematik in Deutschland	6
2.2 Schadstoffproblematik auf dem IPH.....	9
2.3 Vorkommen und Eigenschaften von Chlorbenzolen.....	12
2.3.1 Relevanz der chemisch-physikalischen Eigenschaften von Monochlorbenzol für die Umwelt	16
2.4 Sorptions- und Desorptionsprozesse	18
2.6 Transportprozesse	21
2.7 Analytik	23
2.8 Sanierungsverfahren	24
3. Material und Methoden	28
3.1 Bohrkampagne.....	28
3.1.1 Rammkernbohrungen und Probennahme	30
3.1.2 Probenaufbereitung und Analytik	32
3.1.3 Tiefenorientierte Grundwasserprobenahmen	32
3.2 Laborversuche	33
3.2.1 Batch-Sorptionsversuche.....	33
3.2.2 Batch-Desorptionsversuche.....	34
3.2.3 Säulen-Sorptionsversuche	34
3.2.4 Säulen-Desorptionsversuche	36
3.2.5 Schadensfallsimulation im Säulenversuch	38
4. Ergebnisse und Diskussion	42
4.1 Felduntersuchungen	42
4.1.1 Schadstoffbelastung des Grundwassers	42

4.1.1.1	Historische Recherche	47
4.1.1.2	Hydrogeologische Bedingungen im Untersuchungsgebiet.....	50
4.1.2	Bohrkampagne I.....	54
4.1.2.1	Stauwasserproben	54
4.1.2.2	Klarpumpwasserproben	57
4.1.2.3	S4-Eluate	58
4.1.2.4	Methanolextrakte	59
4.1.2	Gesamtbetrachtung der Ergebnisse	60
4.1.3	Lokalisierung der Schadstoffquelle durch Pumpversuche und tiefenorientierte Grundwasserbeprobungen.....	64
4.1.3	Bohrkampagne II (2013).....	65
4.1.3.1	Stauwasserproben	67
4.1.3.2	S4-Eluate und Lösemittelextrakte	71
4.1.3.3	Berechnung der Schadstoffmengen im Untersuchungsgebiet	74
4.1.4	Fazit.....	75
4.2	Sorptions- und Desorptionsstudien.....	81
4.2.1	Batch-Sorptionsversuche.....	81
4.2.2	Säulen-Sorptionsversuche	85
4.2.3	Gesamtbetrachtung Sorption	92
4.2.4	Batch-Desorptionsversuche an Proben vom IPH	94
4.2.6	Gesamtbetrachtung Desorption	102
4.2.7	Säulenversuche mit reinem Chlorbenzol am LUFA-Boden	103
5.	Schlussfolgerung	105
6.	Ausblick	109
7.	Zusammenfassung	111
	Literaturverzeichnis	113
	Anhang.....	122
	Danksagung.....	143
	Erklärung	144

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Karte vom IPH mit Einzugsgebieten der Sanierungsbrunnen Das Einzugsgebiet der Brunnen 56N1 und 19N1 (Untersuchungsgebiet) ist gelb markiert.....	10
Abbildung 2: Verwendungsmöglichkeiten von MCB mit daraus folgenden End-Nutzungen nach EPA (1994)	17
Abbildung 3: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Adsorptions-Isothermen Konzentration (Cw), Beladung (Cs).....	20
Abbildung 4: Einfluss der Bodenporen auf den Fließvorgang im Boden. (Spektrum, 2000)	23
Abbildung 5: Karte des Industriepark Höchst mit den Untersuchungsgebieten der Bohrkampagnen I und II (Google Maps, 07.09.2015)	28
Abbildung 6: Bohrpunkte im Untersuchungsgebiet. grün= Bohrkerne 2011; blau=Bohrpunkte welche 2011 zu Grundwassermessstellen ausgebaut wurden; rot=Bohrpunkte der Bohrkampagne 2013	29
Abbildung 7: Bohrung mit Bohrgerät neben einem Gebäude	30
Abbildung 8: Bohrgerät für Rammkernbohrung.....	30
Abbildung 9: Bodenprobenentnahme an Bohrkisten am Beispiel von BK 2.3 aus 1-6 m Tiefe Die Nummerierungen 1-11 zeigen die Bereiche für die Bodenprobenentnahmen	31
Abbildung 10: Aufbau der Sorptionsstudien an Säulenversuchen	35
Abbildung 11: Desorptionsstudien an Säulenversuchen. Eine Schicht mit belastetem Boden wird im unteren Teil der Säule eingebaut. Darauf folgen nacheinander Schichten aus Filtersand und LUFA-Böden. Die Säulen werden von unten nach oben mit CaCl_2 -Lösung durchflossen	36
Abbildung 12: Bodenproben aus den Rammkernbohrungen für die Säulen-Desorptionsversuche	37
Abbildung 13: Aufbau des Versuchs zur Simulation eines Schadensfalles mit reinem MCB	38
Abbildung 14: Aufbau der SPME für automatische Extraktion. Zusammengefügt nach Zimmermann (2005) und Junker (2004)	39
Abbildung 15: Schematische Darstellung vorherrschender Gleichgewichte bei einer HS-Extraktion (Zimmermann, 2005).....	40
Abbildung 16: Konzentrationen an Monochlorbenzol (MCB) in $\mu\text{g L}^{-1}$ im Grundwasser in den Sanierungsbrunnen 56N1, 56N3, 19N1 und an der GWM 76N1 seit dem Jahr 2000	43

Abbildung 17: Konzentrationen an 1,2-Dichlorbenzol (1,2-DCB) in $\mu\text{g L}^{-1}$ im Grundwasser in den Sanierungsbrunnen 56N1, 56N3, 19N1 und an der GWM 76N1 seit dem Jahr 2000 ..	44
Abbildung 18: Jährlich geförderte Frachten [kg a^{-1}] an Chlorbenzolen (MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB) aus den Sanierungsbrunnen 19N1, 56N1 und 56N3	46
Abbildung 19: Zusammenhang zwischen Grundwasserfördermenge [$\text{m}^3 \text{a}^{-1}$] und Konzentration von MCB und 1,2-DCB im Grundwasser [$\mu\text{g L}^{-1}$].....	47
Abbildung 20: Werkskarte von 2003. Auf der Werkskarte sind Gebiete markiert, in denen in der Vergangenheit Nutzungen stattfanden, welche auf eine heutige Belastung des Untergrundes hinweisen können	48
Abbildung 21: Exemplarischer Hydrogeologischer Schnitt des Untergrundes des IPH	51
Abbildung 22: Einzugsgebiete der Brunnen 56N1 und 19N1 im GWL1 und die Grundwassermessstellen (Stand 2014).....	53
Abbildung 23: Monochlorbenzol-Konzentrationen ($\mu\text{g L}^{-1}$) der Stauwasserproben im Untersuchungsgebiet	56
Abbildung 24: Angenommene Ausbreitung der MCB-Fahne nach Auswertung der Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen aller Grundwassermessstellen und Brunnen im nordöstlichen Bereich des IPH.	63
Abbildung 25: Geplante Bohrpunkte für Rammkernbohrungen im Untersuchungsgebiet (rot) für die Bohrkampagne II	66
Abbildung 26: Schadstoffverteilung im Grundwasser im Untersuchungsgebiet. Auf Grund der sehr hohen Konzentration an o-DCB an BK4 wurde, für eine bessere Darstellung, o-DCB in Abbildung 27 separat dargestellt. Für die Grundwassermessstelle 76N1 wurden die Schadstoffwerte von MCB, o-,m-p-DCB und TCB aus dem Sachstandbericht 2011 angegeben. Die Einzelwerte der Schadstoffe finden sich auch noch in Tabelle 5.....	69
Abbildung 27: Verteilung von 1,2-DCB im Grundwasser im Untersuchungsgebiet Der markierte Bereich zeigt den vermuteten hotspot mit 1,2-DCB	71
Abbildung 28: Vermuteter Verlauf der Schadstofffahne mit Chlorbenzolen.	77
Abbildung 29: Verteilung der Schadstoffe MCB (a. rot), o-DCB (b. orange), m- und p-DCB (c. gelb) und TCB (d. grün) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes. Die grün gestrichelten Linien zeigen den Anfang des Einzugsbereiches der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1.....	78
Abbildung 30: Verteilung der Schadstoffe MCB (a. rot), o-DCB (b. orange), m- und p-DCB (c. gelb) und TCB (d. grün) im Boden des Untersuchungsgebietes. Die grün gestrichelten Linien zeigen den Anfang des Einzugsbereiches der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1. ...	80

Abbildung 31: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.1 (uS) Die bodenchemischen und physikalischen Kennwerte des verwendeten Bodens befinden sich in Tabelle 24 im Anhang	82
Abbildung 32: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.2 (IS)	82
Abbildung 33: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.3 (uS).....	83
Abbildung 34: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.4 (tL)	84
Abbildung 35: mittlere adsorbierte MCB-Konzentration der LUFA-Versuchsböden nach den Säulenversuche für die Konzentrationen $400 \mu\text{g L}^{-1}$ und $100 \mu\text{g L}^{-1}$	86
Abbildung 36: Vergleich der mittleren desorbierten MCB-Lösungskonzentrationen der Versuchsböden nach drei Säulendesorptionsschritten für die Konzentrationsstufe $400 \mu\text{g L}^{-1}$	87
Abbildung 37: Vergleich der mittleren desorbierten MCB-Lösungskonzentrationen der Versuchsböden nach drei Säulendesorptionsschritten für die Konzentrationsstufe $100 \mu\text{g L}^{-1}$	88
Abbildung 38: Vergleich der Ergebnisse der Bodenextrakte zwischen den Konzentrationen ($400 \mu\text{g L}^{-1}$; $100 \mu\text{g L}^{-1}$) aus den 100 g Säulenschichten als mittlere adsorbierte MCB-Feststoffkonzentrationen normiert auf einen kg Boden	89
Abbildung 39: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche aus dem Säulenexperiment für die Konzentration $400 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden	90
Abbildung 40: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche (nur unter Beachtung des Desorptionsschritts 2 und 3) aus dem Säulenexperiment für die Konzentration $400 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden.....	91
Abbildung 41: Vergleich zwischen den mittleren MCB-Konzentrationen der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche aus dem Säulenexperiment für Zugabekonzentration von $100 \mu\text{g L}^{-1}$ normiert auf einen kg Boden	91
Abbildung 42: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche (nur unter Beachtung des Desorptionsschritts 2 und 3) aus dem Säulenexperiment für Zugabekonzentration von $100 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden ...	92
Abbildung 43: Desorption der Schadstoffe MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB von Versuchsboden BK1 (9-9,7m).....	95

Abbildung 44: Desorption der Schadstoffe MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB und 1,2,4-TCB von Versuchsboden BK4 (10,5-12m).....	96
Abbildung 45: Konzentrationsverlauf von MCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (4,6-5,5)	97
Abbildung 46: Konzentrationsverlauf von 1,2-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (4,6-5,5)	98
Abbildung 47: Konzentrationsverlauf von 1,4-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (4,6-5,5)	98
Abbildung 48: Konzentrationsverlauf von 1,2-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (10,5-12)	99
Abbildung 49: Konzentrationsverlauf von 1,3-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (10,5-12)	100
Abbildung 50: Konzentrationsverlauf von 1,4-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (10,5-12)	100
Abbildung 51: Konzentrationsverlauf von 1,2,4-TCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK4 (10,5-12)	101
Abbildung 52: Konzentrationsverlauf von MCB mit steigender Durchflussmenge an LUFA-Böden	102
Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von MCB bei steigender Durchflussmenge	103
Abbildung 54: Freundlich Sorptionsisotherme für 1,2-DCB ermittelt durch Batch-Sorptionsversuche mit L:S-Verhältnis von 1:3,5 für den LUFA Boden 2.4 In rot ist die Konzentration von 1,2-DCB im Grundwasser an BK4 eingezeichnet.....	106
Abbildung 55: Annahme der Flächengrößen bei sorptiv gebundenen Schadstoffen (gelb) und in Bodenporen eingeschlossenen Schadstoffen (rot).....	107
Abbildung 56: (a-d):MCB an Boden 2.2 (a) 2.3 (b) 2.4 (c) und 5M (d).....	124
Abbildung 57: (a-e): 1,2-DCB Boden 2.1 (a), 2.2 (b), 2.3 (c), 2.4 (d) und 5M (e).....	125
Abbildung 58: (a-e): 1,3-DCB an Boden 2.1 (a), 2.2 (b), 2.3 (c), 2.4 (d) und 5M (e).....	125

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zivile altlastenverdächtige Standorte nach Schwerpunkten zusammengetragen (Kayser, 2002).....	8
Tabelle 2: Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik nach dem UBA (Stand 2013)	9
Tabelle 3: Prozentualer Anteil an Chlorbenzolen an der Gesamtschadstoffbelastung im Grundwasser an den einzelnen Sanierungsbrunnen für das Jahr 2014 (aus Sachstandsbericht 2014).....	11
Tabelle 4: Produktionsmengen, Folgeprodukte und Anwendung der Chlorbenzole in der BRD (nach Settler, 1996)	14
Tabelle 5: Stoffdatenblatt für ausgewählte Chlorbenzole	16
Tabelle 6: Emissionsfaktoren und Mengen bei einer hypothetischen Monochlorbenzol-Produktionsanlage (EPA, 1994).....	18
Tabelle 7: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften der LUFA-Böden.....	34
Tabelle 8: Bodenansprache der Bodenproben	37
Tabelle 9: Temperaturprogramm im Säulenofen des GC	41
Tabelle 10: Die im Zuge des Sanierungsverfahrens entnommenen jährlichen Grundwassermengen in $\text{m}^3 \text{a}^{-1}$ für die Sanierungsbrunnen 19MN1, 56N1 und 56N3 von 2000-2014.....	44
Tabelle 11: Geförderte Chlorbenzol-Frachten aus den Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1/N3 von 2002-2014.....	45
Tabelle 12: Jahresproduktion an Monochlorbenzol in Mg a^{-1}	49
Tabelle 13: Schadstoffbelastung der Stauwasserproben [$\mu\text{g L}^{-1}$]. Erhöhte Schadstoffkonzentrationen sind rot hervorgehoben. BTEX, DCB und TCB sind auf Grund der verhältnismäßig geringen Konzentrationen im Grundwasser als Summenparameter angegeben.....	55
Tabelle 14: Schadstoffbelastung der Grundwasserproben nach Klarpumpen.....	58
Tabelle 15: Schadstoffkonzentrationen im S4-Eluat ausgewählter Bodenproben Erhöhte Konzentrationen sind rot hervorgehoben. Alle weiteren analysierten Bodenproben weisen keine oder nur eine Belastung im Spurenbereich auf und werden hier nicht aufgeführt	59

Tabelle 16: BTEX-Belastung der mit Methanol überschichteten Proben Es werden nur die vier Bodenproben angegeben, welche eine Belastung an BTEX aufgezeigt haben.....	60
Tabelle 17: Grundwasserbeprobung mit Passivsammlern (PDB-Sammlern) und tiefenorientierten Probennehmern	64
Tabelle 18: Belastung des Grundwassers mit Chlorbenzolen an den verschiedenen Bohrpunkten. Konzentrationen $>1 \text{ mg L}^{-1}$ in rot.....	67
Tabelle 19: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen im wässrigen Bodeneluat (in $\mu\text{g L}^{-1}$) mit den Schadstoffkonzentrationen im Lösemittlextrakt (in $\mu\text{g kg}^{-1}$)	73
Tabelle 20: Berechnete Gesamtmengen an Chlorbenzolen in kg im Grundwasser des Untersuchungsgebietes.....	74
Tabelle 21: Berechnete Gesamtmengen an Chlorbenzolen in kg im Boden des Untersuchungsgebietes.....	75
Tabelle 22: Berechnete $\log K_D$ -Werte von MCB und den DCBs für die Versuchsböden 2.1 (uS), 2.2 (lS), 2.4 (uS) und 2.4 (tL)	85
Tabelle 23: Liste der nach dem Sanierungsbescheid untersuchten organischen Schadstoffe auf dem IPH.....	122
Tabelle 24: Bodenchemische und physikalische Kennwerte der verwendeten LUFA-Böden	123

Abkürzungsverzeichnis

BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung
BK	Bohrkern
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
CaCl	Calciumchlorid
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EPA	US-amerikanische Umweltbehörde
GC	Gaschromatographie
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IPH	Industriepark Höchst
K _D	linearer Verteilungskoeffizient [L kg ⁻¹]
K _{OC}	Soil Organic Carbon-Water Partitioning Coefficient
LABO	Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LLE	Liquid-liquid extraction
LOG2	Binärer Logarithmus
LUFA	Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen
MeOH	Methanol
Mg	Megagramm
MS	Massenspektrometer
PCB	Polychlorierte Biphenyle
p&t	Pump & Treat
R ²	Bestimmtheitsmaß
SPE	Solid Phase Extraction
TM	Trockenmasse
UBA	Umweltbundesamt
VOC	Volatile Organic Compound

Kurzfassung

Die Altlastenproblematik steht seit vielen Jahren im Fokus der Umweltpolitik. Große Industriestandorte wie der Industriepark in Frankfurt Höchst (IPH) sind auf Grund ihrer langjährigen Nutzung hotspots für Altlasten. Ein entscheidender Aspekt für die Wirkung von Sanierungsoptionen ist Kenntnis der Mobilität von Schadstoffen im Boden. Diese Mobilität hängt von unterschiedlichen Faktoren ab. So bestimmen insbesondere die Form in der der Schadstoff im Boden vorliegt und Bodeneigenschaften, wie der Anteil der organischen Bodenbestandteile, den Verbleib der Schadstoffe in der Umwelt. Chlorbenzole kommen nicht natürlich in der Umwelt vor, sondern sind anthropogen über Produktions-, Transport- oder Deponierungsprozesse in die Umwelt eingetragen worden. Sie werden seit über 100 Jahren industriell erzeugt und finden sich in allen Teilen der Umwelt wieder.

Auf dem IPH nehmen Chlorbenzolverbindungen einen großen Teil der jährlichen über Sanierungsbrunnen geförderten Schadstofflast ein. Um das Transportverhalten von Chlorbenzolen besser abschätzen zu können, sollte dieses durch Freilandstudien auf dem IPH und Laborversuche untersucht werden. Zielsetzungen waren (1) durch Bohrkampagnen, Grundwasseruntersuchungen und Pumpversuche den Schadstoffursprung der Grundwasserbelastung mit Monochlorbenzol im Nordosten des Industrieparks zu ermitteln, (2) den Stofftransport der ermittelten Schadstoffe in Laborversuchen zu untersuchen und (3) mittels der generierten und ausgewerteten Daten Aussagen zum Sanierungserfolg und mögliche unterstützender Sanierungsverfahren zum pump&treat-Verfahren zu treffen.

Die Ergebnisse der Freilanduntersuchungen auf dem IPH führten zu einer Eingrenzung des vermuteten „hotspots“ der Chlorbenzolbelastung des Untergrundes auf ein kleines Areal von etwa 2400 m². Weiterhin konnte festgestellt werden, dass während des Schadstofftransportes in Richtung des Mains keine wesentliche Sorption am Boden stattfindet. In den Laborversuchen konnten mittels Sorptions- und Desorptionsstudien gezeigt werden, dass innerhalb einer kurzen Zeit eine vollständige Lösung der Schadstoffe im Wasser stattfindet oder stattgefunden haben muss. Auf Grundlage der gewonnen Erkenntnisse konnte keine zusätzliche Sanierungsmaßnahme zum pump&treat-Verfahren empfohlen werden. Eine Grundwasserentnahme im Bereich des ermittelten „hotspots“ könnte die derzeitige Sanierungsmaßnahme in Bezug auf Chlorbenzole jedoch beschleunigen.

Schlagwörter: Sanierung, Chlorbenzol, Sorptionsexperiment, Desorptionsexperiment

Abstract

Contaminated sites have been an issue of environmental policy for many years. Large industrial sites such as the industrial park in Frankfurt Höchst (IPH) are due to their long-term use hotspots for contaminated sites. Chlorobenzenes have been produced industrially for more than 100 years and are found in all parts of the environment. An important aspect for the effectiveness of remediation methods is to know the mobility of the pollutant in the soil. In particular the form in which the pollutant is present in soil as well as soil properties such as the amount of organic soil constituents determine the fate of pollutants in the environment. Chlorobenzenes do not occur naturally in the environment but have been brought to the environment via production, transport or landfill processes.

On the IPH, chlorobenzenes take up a large amount of the annual pollution load pumped by remediation wells. This study aims to investigate the transport behavior of chlorine benzenes. Therefore we performed field research and laboratory tests. Objectives were (1) to determine the origin of the groundwater pollution with chlorobenzene in the northeast of the industrial park by drilling campaigns, groundwater tests and pumping tests, (2) to investigate the transport behavior of the pollutants in an aquifer with laboratory tests and (3) to make statements on remediation success and possible supporting remediation procedures for the pump&treat process using collected and evaluated data.

The results of the field tests on the IPH led to a narrowing of the suspected "hotspot" of the chlorobenzene load to a small area of about 1000 m². Furthermore, it was found that during the transport of pollutants in the direction of the river Main, no essential sorption occurs on the ground. By running sorption and desorption tests it was possible to show that a complete solution of the pollutants (in water) took place within a short time. On the basis of the information collected, no additional remedial action could currently be recommended for the pump&treat process. However, a groundwater extraction in the area of the "hotspot" that has been located could accelerate the current remediation measure with regard to chlorobenzene.

Key words: remediation, chlorobenzene, sorption experiment, desorption experiment

1. Einleitung und Zielsetzung

Flüchtige Organische Schadstoffe (VOC) sind die in der Umwelt verbreitetsten und mobilsten Schadstoffe in Böden und Sedimenten, aber vergleichsweise wenig gut untersucht (Breus und Mishchenko, 2008). Es handelt sich bei VOCs meist um Zwischenprodukte, welche bei der Raffination von Öl und der Produktion von Pestiziden, Farben, Parfüm, Klebstoffen u.v.m. entstehen. Insbesondere nach Fabrikschließungen stören die in den Böden verbliebenen VOCs. Eine Studie aus den USA zeigte, dass auf 479 verschiedenen Altlastenstandorten die VOCs 84 % der im Boden nachgewiesenen Schadstoffe umfassen (Minnich, 1993).

Eine der größten Kontaminations-Quellen ist die Leckage von Erdöl und Kraftstoff aus unterirdischen Tanks. Weitere Quellen von VOC-Kontaminationen in der Umwelt sind Siedlungsabfälle, Straßenverkehr, Petrochemikalien, Industrie, Kunststoffe, Lösemittelextraktion und landwirtschaftliche Abwässer (Serrano and Gallego, 2006).

Zur Gruppe der VOCs zählen unter anderem die Chlorbenzol-Verbindungen. Diese wurden seit Anfang des 19. Jahrhunderts im industriellen Maßstab an großen Industriestandorten wie Frankfurt und Bitterfeld über Jahrzehnte produziert (Weiss et al. 2002, Brans 2008). Im Untergrund dieser Standorte stellen Chlorbenzole heute den Hauptschadstoff in Boden und Grundwasser dar (vgl. Brans (2008) und Weiss et al. (1997)).

Die Sorption eines Schadstoffes im Boden bildet einen wesentlichen Prozess, welcher Verbleib, Transport und Aktivität organischer Schadstoffe im Boden beeinflusst (Shi et al., 2010).

Der Industriepark Frankfurt Höchst (IPH) wurde im Jahr 1863 als Farbwerke Lucius, Meister & Co. gegründet. Über eine Zeitspanne von mehr als 100 Jahren wurden dort zahlreiche chemische Produkte hergestellt. Aufgrund der Jahrzehntelangen Produktion und dem sich ständig verändernden Umgang mit Rohstoffen auf dem Werksgelände lassen sich heute entscheidende Anteile der Schadstoffe kaum noch räumlich zuordnen (Brans, 2008). Dieses Wissen ist aber notwendig, um den Standort im Einklang mit derzeitigen gesetzlichen Richtlinien zu sanieren.

Von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wird für Chlorbenzole ein Geringfügigkeitsschwellenwert für das Grundwasser von $1 \mu\text{g L}^{-1}$ vorgegeben (von der Trenck et al. 1999). Böden, in denen die Belastung mit Dichlorbenzolen unter $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ und mit anderen Chlorbenzol-Kongeneren unter $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ liegt, werden als unbelastet ausgewiesen (IPCS, 2003). Die Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) setzt Bodenwerte zur Orientierung für Wohngebiete und Kinderspielflächen in Höhe von 15 mg kg^{-1} TM Boden und für Industrie- und Gewerbegrundstücke einen Wert von 170 mg kg^{-1} TM fest (UBA, 2011) (www.stoffdaten-stars.de, aufgerufen am 9.03.2013).

In Europa werden an 10 % aller Altlastenstandorte chlorierte Kohlenwasserstoffe vermutet. Das macht sie zu einer der häufigsten ermittelten Schadstoffgruppe, zu der auch die Chlorbenzole gehören (van Liederkerke et al. 2014).

In der Arbeit von Justus Brans (2008) wurde Monochlorbenzol als Hauptschadstoff auf dem IPH identifiziert. Weiterhin konnte er zeigen dass der Belastungsschwerpunkt im Nordosten des Werksgeländes liegt. Durch eine Brunnengalerie von 34 Sanierungsbrunnen werden die Schadstoffe aus dem Grundwasser an einen Übertritt in den Main gehindert und das Grundwasser in der werkseigenen Kläranlage gereinigt. Diese pump&treat Maßnahme stellt das primäre Sanierungsverfahren auf dem Gelände dar. Durch die Förderung von nur drei Sicherungsbrunnen im Nordosten des Geländes können 64,9 % der insgesamt verursachten Schadeinheitenfracht erfasst werden (Brans 2008).

In der vorliegenden Arbeit wird das Ausmaß der Verunreinigung im Nordosten des IPH auf Basis von Felduntersuchungen und Labortests detailliert untersucht. Das Vorhaben wurde in drei Arbeitsschritte unterteilt. Im ersten Schritt sollen über Bohrkampagnen im Untersuchungsgebiet und Analysen der entnommenen Bodenproben Aussagen zum Verbleib der Schadstoffe im Boden getroffen werden. Diese sollen im besten Fall klären, ob es sich um eine weitflächige Verunreinigung des Bodens mit Chlorbenzolen oder um „hotspots“ im Untergrund handelt.

Im zweiten Schritt sollen über Laborversuche Erkenntnisse zum Schadstofftransport innerhalb der Böden und zur Sorption von Chlorbenzol gewonnen werden. In zahlreichen Studien wurde bereits das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Chlorbenzolen im Boden untersucht (Wang und Jones, 1994; Cornelissen et al., 2000; Culver et al., 2000; Shin, 2000; Brahushi, 2002; Sharer et al., 2003; Cunningham et al., 2005; Ju und Young, 2005; Sander et al., 2008; Blad et al., 2012; Song et al. 2013; Ferreira et al. 2014). In der vorliegenden Arbeit

soll jedoch der Zeitfaktor bei der Sorption bzw. Desorption mit betrachtet werden. Dafür wurden Böden aus dem ersten Grundwasserleiter (GWL1) des Industrieparks verwendet. Diese Böden sind seit vielen Jahrzehnten mit den Schadstoffen kontaminiert und sollten dementsprechend eine sehr starke Sorption aufweisen. Auf Basis von Säulenversuchen werden Lösungs- und Transporteigenschaften bestimmt. Diese sollen helfen, den Schadstofftransport im GWL1 des IPH zu verstehen.

Im letzten Schritt sollen durch die Erkenntnisse der Bohrkampagne und der Laborversuche zum Lösungsverhalten der Schadstoffe Aussagen zum Schadstofftransport im GWL1 des Untersuchungsgebietes getroffen werden. Diese sollen dann genutzt werden, um die gegenwärtige Sanierungspraxis im Untersuchungsgebiet zu bewerten.

2. Stand des Wissens

2.1 Die Altlastenproblematik in Deutschland

Seit gut 25 Jahren steht die Problematik der Altlasten in Deutschland im Fokus der Umweltpolitik. Besonders betroffen von Altlasten sind Produktions- und Lagerstandorte. Hier wurden vor allem Ende des 19. Jahrhunderts sowie in den ersten 40 Jahren des 20. Jahrhunderts der Boden und das Grundwasser kontaminiert (Nusser, 2011).

Des Weiteren wurden im 2. Weltkrieg rüstungsrelevante Betriebe und Infrastrukturanlagen zum Ziel alliierter Luftangriffe, wodurch Schadstoffe freigesetzt wurden. Während des Wiederaufbaus nach dem 2. Weltkrieg und dem deutschen Wirtschaftswunder spielte der Umweltschutz nur eine untergeordnete Rolle, was zu einer erhöhten Belastung des Bodens und des Grundwassers geführt hat (Brans, 2008). Außerdem fehlten zu jener Zeit gesetzliche Richtlinien und geeignete Messmethoden und das Wissen über die Gefährlichkeit einzelner Stoffe und Vorgänge in den Betrieben war teilweise nicht vorhanden. Seit 1957 ist es prinzipiell möglich, chlorierte Umweltgifte durch Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD)-Systemen empfindlich nachzuweisen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass diese Methodik frühestens ab Mitte der 60er Jahre Verwendung fand, da ab dieser Zeit die Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem Thema anstieg (vgl. webofknowledge.com).

Hinzu kam eine geringe Ausprägung des Umweltbewusstseins. Das hat sich im Laufe der 70er und 80er Jahre geändert, da in dieser Zeit Umweltschutzgesetze auf den Weg gebracht wurden und gesellschaftlich der Umwelt eine größere Bedeutung zugesprochen wurde. Allerdings existierte über Jahrzehnte hinweg kein bundesweit einheitliches Bodenschutzgesetz. Fragen zum Bodenschutz wurden in Landeswasser- und Landesabfallgesetzen geregelt oder waren Teil der allgemeinen Gefahrenabwehr. Aus diesem Umstand folgte ein gespaltenes landesrechtliches Regelungsumfeld. Die Situation der länderspezifischen Regelungen von Altlasten und Altlastenverdachtsflächen verschärfte sich mit der Wiedervereinigung. Es wurde immer offensichtlicher, dass die bestehenden rechtlichen Instrumente nicht mehr ausreichend waren, um in einigen Fragen zu zufriedenstellenden Lösungen zu gelangen. In den 1990er Jahren wurde aus diesem Grund an einem für ganz Deutschland geltenden Bodenschutzrecht gearbeitet, welches am 01.03.1999 als Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) und Bundesbodenschutz- und

Altlastenverordnung (BBodSchV) in Kraft trat (Nusser, 2011). In diesen beiden Dokumenten werden die Begriffe der Altlast und der schädlichen Bodenveränderung bundeseinheitlich definiert (Brans, 2008).

Als Altlasten im Sinne des Bundes-Bodenschutzgesetzes werden Altablagerungen und Altstandorte bezeichnet, durch die schädliche Bodenveränderungen oder sonstige Gefahren hervorgerufen werden können (UBA, 2013). Als schädliche Bodenveränderung werden Beeinträchtigungen der natürlichen Bodenfunktionen bezeichnet, die mit erheblichen Nachteilen, Gefahren oder Belästigungen für Mensch und Umwelt einhergehen (Brans, 2008). Nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz werden Altlasten in Altablagerungen und Altstandorte unterteilt. Nach §2 Abs. 5 des BBodSchG sind Altablagerungen stillgelegte Abfallbeseitigungsanlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind (BBodSchG, 1998). Als Beispiel lassen sich Müll- und Bauschuttdeponien, Aufhaldungen und Verfüllungen mit ehemaligen Produktionsrückständen nennen (HLUG, 2012). In §2 Abs. 5 Nr. 2 des BBodSchG werden Altstandorte definiert. Dabei handelt es sich um Grundstücke stillgelegter Anlagen sowie sonstige Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, mit Ausnahme von Anlagen, deren Stilllegung nach dem Atomgesetz durchgeführt werden muss. Unter altlastverdächtigen Flächen werden Standorte verstanden, bei denen ein Gefahrenverdacht besteht (BBodSchG, 1998).

Neben zivilen Altlasten existieren auch Rüstungsaltlasten. Diese militärischen Altlasten sind Altstandorte und Altablagerungen, die dem Militärbetrieb nach dem Zweiten Weltkrieg zugeordnet werden können. Auf den betroffenen Grundstücken wurden rüstungsspezifische Stoffe, wie chemische Kampfmittel oder Explosivstoffe, entwickelt, erprobt, hergestellt, verarbeitet, gelagert oder vernichtet. Aufgrund ihres spezifischen Schadstoffspektrums unterscheiden sie sich in ihrem Gefährdungspotential und ihren Sanierungsmöglichkeiten von zivilen Altlasten. Als Altlastenstandort kommt praktisch jeder stillgelegte Industriestandort in Frage (Kayser, 2002). In Tabelle 1 sind einige Schwerpunkte zusammengefasst.

Tabelle 1: Zivile altlastenverdächtige Standorte nach Schwerpunkten zusammengetragen (Kayser, 2002)

Altlastenverdächtige Standorte	
Chemieindustrie	<ul style="list-style-type: none"> • Grundstoffproduktion und -verarbeitung • Kunststoffproduktion und -verarbeitung • Farben, Lacke, Lösemittelproduktion • Pflanzenschutzmittel • Düngemittelproduktion • Chemische Reinigung
Mineralölverarbeitung	<ul style="list-style-type: none"> • Raffinerien • Gaswerke, Kokereien • Tankstellen, Flugplätze, Tanklager, etc.
Erzverarbeitung	<ul style="list-style-type: none"> • Metallbergbau • Schmelzwerke, Metallhütten • Gießereien • Härtereien • Metallverarbeitende Betriebe
Naturstoffbe- und -verarbeitung	<ul style="list-style-type: none"> • Verarbeitung und Imprägnierung von Holz • Papiererzeugung • Lederherstellung und -verarbeitung

Nachdem mit dem BBodSchG einheitliche Regelungen zum Umgang mit Altlasten erlassen wurden, kam es zu einem schnellen Anstieg der Untersuchungen und Sanierungen von Altlasten. Mit dem Ziel, kontaminierte Flächen wieder zu erschließen, wurden den Kommunen umfangreiche Mittel zur Verfügung gestellt. Von 1990 - 2011 gab das Land Hessen insgesamt 200,38 Mio. € an Zuwendungen an die Kommunen aus. Für die gewerbliche Altlastensanierung inkl. Rüstungsaltlasten wurden von 1990 – 2013 insgesamt 617,3 Mio. € zur Verfügung gestellt (HLUG, 2013).

Die meisten betroffenen Gebiete in Deutschland sind ehemalige Industrie- und Militärstandorte (Uhl, 2008). Wie in Tabelle 2 zu sehen, sind derzeit bundesweit 314.704 altlastenverdächtige Flächen erfasst (siehe Tabelle 2; UBA, 2013).

Tabelle 2: Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik nach dem UBA (Stand 2013)

Bundesländer	Altlastenverdäch- tige Flächen	Altlasten	Altlasten in der Sanierung	Sanierungen abgeschlossen
Baden-Württemberg	14288	2346	606	2896
Bayern	16193	1094	986	1936
Berlin	5306	793	82	221
Brandenburg	19567	1464	137	4280
Bremen	3513	410	35	673
Hamburg	1688	563	152	471
Hessen	1035	487	285	1005
Mecklenburg- Vorpommern	5791	1073	365	1253
Niedersachsen	90122	3758	363	2120
Nordrhein-Westfalen	81825	k.A.	553	6213
Rheinland-Pfalz	11947	357	187	170
Saarland	1977	456	35	156
Sachsen	19536	579	400	3091
Sachsen-Anhalt	15948	387	239	1793
Schleswig-Holstein	13502	338	83	994
Thüringen	12466	789	284	914
Summe	314704	14894	4792	28186

In Zukunft wird die Altlastenproblematik nicht nur in Deutschland und Europa eine wichtige Rolle spielen, sondern weltweit mehr an Bedeutung gewinnen (Stelzer, 2008), denn altlastenverdächtige Flächen sind Grundstücke und damit Wirtschaftsgüter, die gekauft, gemietet oder gepachtet werden (Nusser, 2011). In Anbetracht des Bevölkerungswachstums und der damit einhergehenden Vergrößerung der Siedlungsfläche wird eine Sanierung und vollständige Wiederherstellung von kontaminierten Flächen als Freiraum für ökologische Belange noch wichtiger.

2.2 Schadstoffproblematik auf dem IPH

Im Untergrund des Industrieparks finden sich eine Vielzahl unterschiedlicher Schadstoffgruppen. Sowohl das Grundwasser als auch der Boden zeigen eine hohe Belastung mit Arsen, Schwermetallen und bereichsweise mit organischen Schadstoffen (Chlorbenzole, BTEX, LHKW, PCB etc.). Die Belastungen kommen auf Grund der über 150 jährigen Nutzung als Produktionsstandort und dem früheren Umgang mit Abfällen zustande.

Monochlorbenzol ist mit ca. 30 % der Schadeinheiten¹ der Hauptschadstoff auf dem IPH. Alle Chlorbenzole zusammen bilden 40 % der Schadeinheiten. Bis zu 90 % der gesamten Chlorbenzole werden von den Sicherungsbrunnen 56N1/N3 und 19N1 gefördert. Somit fällt ein sehr hoher Anteil der schädlichen Grundwasserbelastung auf ein relativ kleines Areal im Nordosten des Geländes, dem Einzugsbereich der Sicherungsbrunnen 56N1/N3 und 19N1 (siehe Abb. 1). Tabelle 3 zeigt den Anteil an Chlorbenzolen an der Gesamtschadstoffbelastung im geförderten Grundwasser der Sanierungsbrunnen im Untersuchungsgebiet.



Abbildung 1: Karte vom IPH mit Einzugsgebieten der Sanierungsbrunnen Das Einzugsgebiet der Brunnen 56N1 und 19N1 (Untersuchungsgebiet) ist gelb markiert.

¹ Das Schadeinheitenmodell wurde von Justus Brans (2008) für den Industriepark entwickelt. Es stellt die Schädlichkeit eines Schadstoffgemisches über die Summe der Quotienten aus gemessener Konzentration eines Schadstoffs und dessen Referenzkonzentration dar. Als Referenzkonzentrationen dienen die Geringfügigkeitsschwellen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Brans, 2008). Die Bewertung der Schadstofffrachten erfolgt also nicht mehr auf Grund der Konzentrationen der einzelnen Schadstoffe sondern auch nach deren Ökotoxizität.

Nach dem bestehenden Sanierungsbescheid, welcher eine hydraulische Sicherung des Standortes regelt, werden derzeit 34 Sanierungsbrunnen betrieben. Durch die Brunnengalerie (siehe Abb. 1) findet eine dauerhafte hydraulische Fassung des in Richtung des Mains zufließenden, belasteten Grundwassers statt.

Tabelle 3: Prozentualer Anteil an Chlorbenzolen an der Gesamtschadstoffbelastung im Grundwasser an den einzelnen Sanierungsbrunnen für das Jahr 2014 (aus Sachstandsbericht 2014)

Sanierungsbrunnen	Prozentualer Anteil an Chlorbenzolen an der Gesamtschadstoffbelastung im GW
	[%]
19N1	90
56N1	35
56N3	42

In vielen anderen Arealen auf dem IPH ist der Ursprung einer Belastung im Untergrund bekannt. So kann beispielweise durch das Wissen über die Lage ehemaliger Kalkteiche eine sehr hohe Belastung im Boden vorhergesagt werden. In den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde das Verbringen flüssiger Abfälle in Kalkteiche als geeignete Entsorgungsmethode angesehen (Brans, 2008).

Zusätzlich kann die Kenntnis der historischen Nutzung von Gebäuden/Arealen bestimmte Verschmutzungen erwarten lassen. So finden sich beispielweise im Gebiete der ehemaligen Benzolabfüllstation erhöhte BTEX- Konzentrationen im Boden.

Der Ursprung der Belastung des Grundwassers mit Chlorbenzolen im untersuchten Einzugsbereich ist jedoch unbekannt.

Eine Hypothese ist ein Eintrag der Schadstoffe über die Auffüllung des Geländes. Anfang des letzten Jahrhunderts wurde das Gelände des Nordwerks, zum Hochwasserschutz, um bis zu 6 m mit Abfällen (bspw. Filtersande) der Produktionsbetriebe aufgefüllt. In dieser Auffüllung können sich teils sehr hohe Belastungen unterschiedlichster Schadstoffe befunden haben. Diese könnten dann über die Jahrzehnte in den Grundwasserleiter gelangt sein.

Eine weitere Hypothese ist der Eintrag von Schadstoffen über veraltete Abwasserkanäle aus Steinzeug, welche in der Vergangenheit genutzt wurden. Diese können über undichte Verbindungsstellen oder schnelle Materialabnutzung durch Chemikalien einen Eintrag in den Boden verursacht haben. Drittens könnte die Entsorgung von Fehlchargen bei der Produktion

zu punktuellen Belastungen auf dem Gelände geführt haben. Auch der Transport anhand von Kesselwägen über das Werksgelände kann zu einer ungewollten Freisetzung der Schadstoffe geführt haben.

Während des zweiten Weltkrieges kann es zu gezielten Entleerungen von Chemikalentanks gekommen sein. Im ESHA-Bericht 2003 der Clariant wird ausgeführt: „Auch die frühere Handhabung und der Umschlag von Chemikalien sowie das gezielte Entleeren von Tanks im zweiten Weltkrieg als Schutzmaßnahme im Vorfeld von Bombardierungen durch die Alliierten verursachten lokale Bodenverunreinigungen an einzelnen Standorten“ (Clariant, 2004).

Es zeigt sich, dass auf Grund der 150-jährigen Nutzung des Industrieparks als chemische Produktionsstätte, eine Vielzahl an Möglichkeiten für die Verunreinigung des Bodens/Grundwassers in Betracht kommt.

2.3 Vorkommen und Eigenschaften von Chlorbenzolen

Chlorbenzole zählen zur Gruppe der halogenierten Kohlenwasserstoffe und sind chemisch stabile, farblose Verbindungen. Sie werden seit 1909 industriell hergestellt und finden Verwendung als Zwischenprodukte in der chemischen Industrie, besonders in der Farb-, Kunststoff- und pharmazeutischen Industrie, als Weichmacher für Kunststoffe, als Lösungsmittel oder Biozid wirksamer Stoffe. Die Gruppe der Chlorbenzole setzt sich aus zwölf verschiedenen Typen zusammen, in denen die sechs Wasserstoffatome des Benzolringes nach der allgemeinen Summenformel $C_6H_{6-n}Cl_n$, mit $n=1-6$ durch Chlor substituiert werden (EPA, 1994; IPCS, 2003):

- Monochlorbenzol (MCB)
- Ortho-Dichlorbenzol (1,2-DCB)
- Meta-Dichlorbenzol (1,3-DCB)
- Para-Dichlorbenzol (1,4-DCB)
- 1,2,3-Trichlorbenzol (1,2,3-TCB)
- 1,2,4-Trichlorbenzol (1,2,4-TCB)
- 1,3,5-Trichlorbenzol (1,3,5-TCB)
- 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (1,2,3,4-TeCB)
- 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (1,2,4,5-TeCB)
- 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol (1,3,4,5-TeCB)

- Pentachlorbenzol (PCB)
- Hexachlorbenzol (HCB)

1,4-Dichlorbenzole werden unter Anderem für Haushaltszwecke in Insektenschutzmitteln oder Deodorants verwendet, 1,2-Dichlorbenzole vorwiegend gegen Termiten im Boden (Morita, 1977). Trichlorbenzole werden als Lösemittel für Pestizide und für die Farbstoff-Herstellung genutzt (Morita, 1977; Wintzingerode-Knorr, 1999; IPCS, 2003). Höher chlorierte Benzole wie 1,2,3,4-Tetrachlorbenzole und Pentachlorbenzole finden als Komponenten in dielektrischen Flüssigkeiten Verwendung und Hexachlorbenzol wird in einigen Ländern als Fungizid beim Weizenanbau und als Zusatzstoff in Gummiprodukten eingesetzt (Morita, 1977, IPCS, 2003). Tabelle 4 gibt die Produktionsmengen und Beispiele für Anwendungsfelder der verschiedenen Chlorbenzole in der BRD für das Jahr 1996 an.

In den achtziger Jahren wurde ein Verbot für die Herstellung und Verwendung von Hexachlorbenzol als Fungizid festgesetzt; seitdem ist eine Abnahme in der Chlorbenzol-Produktion festzustellen (Hoelscher, 2005). Heute finden vor allem Mono-, Di- und Trichlorbenzole Anwendung in der Industrie (Wintzingerode-Knorr, 1999). Nach Schätzungen von DSC-Grundwasser-Consulting und Risiko-Services soll sich die jährliche Weltproduktion auf etwa 900.000 Mg belaufen und jährliche Produktions- und anwendungsbedingte Emissionen von mehr als 400.000 Mg verursachen (Stupp, 2011).

Die hohen Produktionsmengen, diverse Emissionsquellen und geringer biologischer Abbau machen Chlorbenzole zu ubiquitären Umweltschadstoffen (Wintzingerode-Knorr, 1999). Trotz der erkannten Problematik in der Anwendung und der Nutzungseinschränkung von Insektiziden und Herbiziden sind Chlorbenzole infolge ihrer hohen Persistenz in allen Umweltkompartimenten vorzufinden (Hauser, 2000). Neben den soeben erläuterten Umweltkontaminationen haben Chlorbenzole aufgrund ihrer Lipophilie auch Auswirkungen auf die Nahrungskette, da diese aufgrund dieser Eigenschaft sich durch Bioakkumulation in Pflanzen, Tieren und Menschen anreichern können. Mögliche, daraus hervorgehende gesundheitlichen Risiken sind Schädigungen an Leber, Nieren und des Nervensystems (IPCS, 2003). Außerdem wurde für höher chlorierte Benzole eine karzinogene Wirkung bei Tierversuchen nachgewiesen (Hauser, 2000; Hoelscher, 2005).

Tabelle 4: Produktionsmengen, Folgeprodukte und Anwendung der Chlorbenzole in der BRD (nach Settler, 1996)

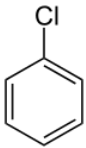
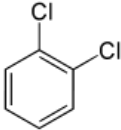
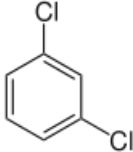
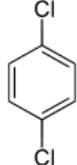
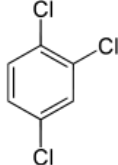
Kongener	Produktion [Mg a ⁻¹]	Anwendung
MCB	60.000-70.000	Herstellung von Nitrochlorbenzol (Zwischenprodukt für Farbstoffe, Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika), Lösemittel für chemische Industrie
1,2-DCB	12.000	Überwiegende Umsetzung zu Dichlornitrobenzolen und Formulierung von Farbstoffen, Lösemittel für Lacke, Öle und Wachse
1,3-DCB	3.000-4.000	Herstellung von 1,4-Dichlor-1-nitrobenzol
1,4-DCB	15.000-20.000	Desinfektionsmittel, Luftdeodorant, Mottenkugeln, Toilettensteine, Herstellung des Kunststoffes PPS (Polyphenylensulfid) und Ausgangsprodukt zur Herstellung von 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol
1,2,3-TCB	750	Mögliche Herstellung von Pyrogallol und 2,3,4-Trichlorbenzolsulfonsäure
1,2,4-TCB	> 5.000	Ausgangsprodukt für die chemische Industrie, Einsatz als Löse- und Extraktionsmittel, mögliche Folgeprodukte sind Herbizide (Dicamba) und Farbstoffe
1,3,5-TCB	< 20	Mögliche Folgeprodukte sind 2,4,6-Trichlornitrobenzol und 2,4,6-Trichlorbenzolsulfonsäure

Chlorbenzolemissionen sind fast nur auf anthropogene Quellen zurückzuführen. Ein natürliches Vorkommen von Chlorbenzol in der Umwelt konnte nicht nachgewiesen werden. Bis heute gab es nur eine Entdeckung von 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol im Öl von Salzwiesenpflanzen (IPCS, 2003). Die Freisetzung der Chlorbenzole in die Umwelt wird durch die Anwendung chlorbenzolphaltiger Erzeugnisse wie Holzschutzmittel, Raumluftdeodorants oder Lösungsmittel verursacht, ebenso auf indirektem Wege infolge von Leckagen bei Herstellungsprozessen oder Weiterverarbeitung als Intermediate für andere chemische Produkte (Wintzingerode-Knorr, 1999; IPCS, 2003) sowie aus der Landwirtschaft. Außerdem kann es diffus über die Behandlung von Abwässern, kontaminierten Böden und Verbrennen von Altöl in die Umwelt eingetragen werden (Wintzingerode-Knorr, 1999). Chlorbenzole werden nicht nur in landwirtschaftlich genutzten Böden gefunden, sondern auch in Gewässern, aus denen heraus sie sich bevorzugt in die Atmosphäre und in Sedimente, reich

an organischer Masse, umverteilen (IPCS, 2003). Die mittlere Konzentration in der Umgebungsluft von Chlorbenzolen hat eine Größenordnung von $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ und kann Höchstwerte von bis zu $100 \mu\text{g m}^{-3}$ in der Nähe von Altlasten betragen (IPCS, 2003).

In der Atmosphäre werden Chlorbenzole über die photochemische Oxidationsreaktion unter Bildung von Hydroxylradikalen abgebaut (IPCS, 2003; Hauser, 2000). Es sind Halbwertszeiten, abhängig vom Chlorierungsgrad, von 30 Tagen für Trichlorbenzole, über 277 Tage für Pentachlorbenzole und bis zu 2,6 Jahren für Hexachlorbenzole bekannt (Hauser, 2000) (vgl. auch Tabelle 5). In trockenen, kontaminierten Böden und Sedimenten sind Chlorbenzole meistens wegen ihrer Dampfdrücke eher immobil und können sich nicht verflüchtigen. Aus feuchten Böden und Wasseroberflächen können aber gemäß den Henry-Konstanten Chlorbenzole in die Atmosphäre diffundieren. In Europa und Amerika beträgt die Chlorbenzolkonzentration in Fluss- und Seesedimenten $0,1\text{-}500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Hauser, 2000). Für Böden und Sedimente sind nur sehr geringe Abbauraten bekannt. Im Wasser wird Chlorbenzol ebenso langsam abgebaut und weist beim aeroben Abbau Halbwertszeiten, für z.B. Hexachlorbenzol, von 2,6 Jahren auf. Bei anaeroben Bedingungen beläuft sich der biologische Abbau auf 10 Jahre (Hauser, 2000). Ein viel größerer Anteil von Chlorbenzol unterliegt nicht dem biologischen Abbau und wird an das Sediment oder suspendierte Partikel adsorbiert und aus dem Wasser entfernt, womit die Verflüchtigung aus dem Wasser verringert wird (Hauser, 2000). Allgemein lässt sich festhalten, dass mit zunehmendem Chlorierungsgrad, bedingt durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Chlorbenzole, zum einen die Bioakkumulation steigt und zum anderen auch die Toxizität zunimmt (Wintzingerode-Knorr, 1999).

Tabelle 5: Stoffdatenblatt für ausgewählte Chlorbenzole

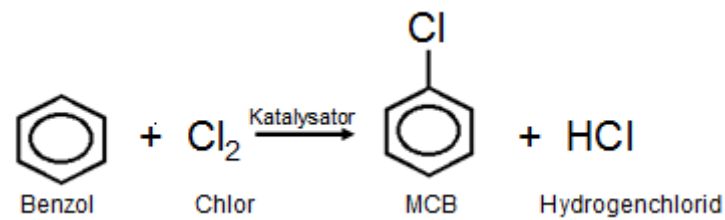
Name	MCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	1,2,4-TCB
Strukturformel					
Summenformel	C ₆ H ₅ -Cl		C ₆ H ₄ -Cl ₂		C ₆ H ₃ -Cl ₃
Aggregatzustand	Flüssig	Flüssig	Flüssig	Fest	Flüssig
Wasserlöslichkeit (g L ⁻¹)	0,5 ⁽¹⁾	0,15 ⁽¹⁾	0,011 ⁽¹⁾	0,08 ⁽¹⁾	0,004 ⁽⁴⁾
Dampfdruck (hPa)	12 ⁽¹⁾	1,33 ⁽¹⁾	2,2 ⁽¹⁾	1,7 ⁽¹⁾	6,26 ⁽⁴⁾
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	112.557 ⁽²⁾		147.0 ⁽²⁾		181.45 ⁽⁴⁾
Siedepunkt (°C)	132 ⁽⁴⁾	180 ⁽⁴⁾	173 ⁽⁴⁾	174 ⁽⁴⁾	213 ⁽⁴⁾
Henry-Koeffizient (C _{Luft} /C _{Wasser})	0,126 ⁽¹⁾	0,06 ⁽¹⁾	0,098 ⁽¹⁾	0,082 ⁽¹⁾	0,054 ⁽¹⁾
Dichte (g cm⁻³)	1,11 ⁽¹⁾	1,30 ⁽¹⁾	1,29 ⁽¹⁾	1,25 ⁽¹⁾	1,46
Dynamische Viskosität (mPa s⁻¹)	0,8 ⁽⁴⁾	1,32 ⁽⁴⁾			2,07 ⁽⁴⁾
Verteilungskoeffizient (log K _{ow})	2,84 ⁽¹⁾	3,4 ⁽⁴⁾	3,47 ⁽⁴⁾	3,44 ⁽²⁾	4,12 ⁽⁴⁾
Sorptionskoeffizient (C _{Boden} /C _{Flüssig})	2,13 ⁽³⁾	2,5 ⁽³⁾	2,45 ⁽³⁾	2,7-3,3 ⁽³⁾	2,9-3,1 ⁽³⁾

(1) GSBL Stoffdatenpool (2) toxnet (3) Koch, 1995 (4) Rippen, 2007

2.3.1 Relevanz der chemisch-physikalischen Eigenschaften von Monochlorbenzol für die Umwelt

Monochlorbenzol (C₆H₅Cl) ist eine farblose, brennbare Flüssigkeit mit einem aromatischen Mandel-Geruch, welche nicht natürlich in der Umwelt vorkommt. Es zählt zu der Gruppe aromatischer Halogenkohlenwasserstoffe und ist auch unter den Namen Chlorbenzol oder Phenylchlorid bekannt (EPA, 2009). Der am häufigsten verwendete Prozess, Monochlorbenzol kommerziell herzustellen, ist die Chlorierung von Benzol in Gegenwart

eines Katalysators (z.B. Eisen-III-Chlorid oder Aluminium) unter folgender Reaktion (ATSDR, 1990; EPA, 1994):



MCB findet Verwendung bei der Herstellung von Phenol und Nitrochlorbenzol (vgl. Abbildung 2). Es wird als Lösungsmittel bei der Herstellung von Fetten, Ölen und Harzen gebraucht und ist als Zwischenprodukt für die Produktion von Pflanzenschutzmitteln (Insektizide, Herbizide), Farbstoffen, Pigmenten und Arzneimitteln notwendig und dient nicht zuletzt als Wärmeübertragungsmittel (Roth und Daunderer, 1992; IPCS, 2003; Brans, 2008).

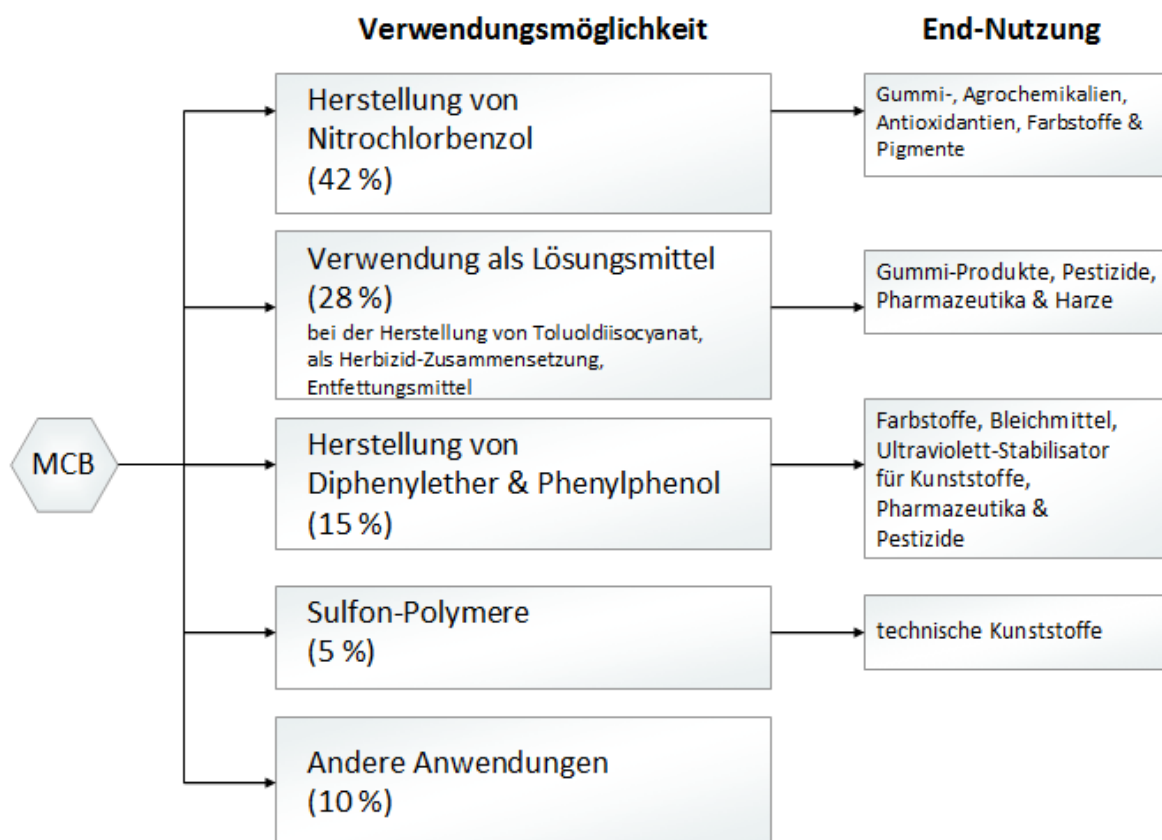


Abbildung 2: Verwendungsmöglichkeiten von MCB mit daraus folgenden End-Nutzungen nach EPA (1994)

Aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften ist MCB leicht flüchtig und wird hauptsächlich über die Atmosphäre aus diffusen Emissionsquellen verteilt. Die EPA (1994)

gibt als Überblick einige Schätzungen zu Emissionsmengen, welche beim Herstellungsprozess von MCB entstehen können. Diese Schätzungen wurden von Vorort-Messungen abgeleitet und haben somit keine Allgemeingültigkeit für andere Produktionsanlagen, sondern nur einen vergleichenden Verhältnis-Zweck (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Emissionsfaktoren und Mengen bei einer hypothetischen Monochlorbenzol-Produktionsanlage (EPA, 1994)

Emissionskategorie	kg emittiertes MCB pro Mg produziertes MCB
Verfahrensprozess	2,06
Lagerung	0,45
Verflüchtigung	0,69
Total	3,20

MCB ist infolge seiner hohen Flüchtigkeit sehr mobil in der Hydro-, Pedo-, und Atmosphäre. Seine physikalischen Konstanten, insbesondere der Dampfdruck und die schlechte Wasserlöslichkeit zeigen, dass die Luft das dominierende Medium für den Transport und die Umwandlung von Chlorbenzol in der Umwelt ist. Allerdings sind die atmosphärischen Konzentrationen in der Regel sehr gering, oft weniger als $4,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2004).

MCB hat eine hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln und ist dementsprechend fast unlöslich in Wasser. Aufgrund seiner geringen Sorptionstendenz in Böden ist eine Verlagerung von MCB in tiefere Bodenschichten, in Verbindung mit einer möglichen Kontamination des Grundwassers nicht auszuschließen. MCB zählt zu den wassergefährdenden Schadstoffen und wird in Deutschland in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft. Daten über halogenierte Kohlenwasserstoffe im Abwasser zeigen, dass MCB in den USA der am häufigsten vorkommende Schadstoff ist und mehrfach Konzentration von mehr als 1mg L^{-1} aufweist. In Abwässern in den USA wurden Konzentrationen von MCB im Bereich von 11 bis $6.400 \mu\text{g L}^{-1}$ ermittelt, dagegen sind in Sedimentproben der Elbe Konzentrationen von 30 bis $740 \mu\text{g MCB pro kg Trockengewicht}$ bekannt (IPCS, 2003).

2.4 Sorptions- und Desorptionsprozesse

Die Sorption und Desorption von Schadstoffen an Bodenpartikeln und Sedimenten ist ein sehr wichtiger Prozess bezüglich der Bioverfügbarkeit, dem Abbauverhalten, dem Transport und

der Risikobewertung von Stoffen (Cunningham et al. 2005). Sorption an Boden/Sediment ist ein Schlüsselprozess, welcher Auswirkung auf den Verbleib und Transport von Schadstoffen in einem Umweltsystem hat (Serrano und Gallego, 2006). Der größte Teil sorbierter Schadstoffe sind schnell desorbiert, ein zweiter Teil ist jedoch sehr beständig gegen Desorption (Chen et al. 1998). Die Sorption eines Stoffes im Boden geht auf chemische Bindungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Kräfte zwischen Ionen und physikalische Wechselwirkungen (Van der Waals-Kräfte) zurück (Knorr und Schell, 2003). Elektrostatische Kräfte sind bei der Sorption von Ionen und Molekülen mit Dipolmerkmalen entscheidend. Bei nicht-ionischen bzw. hydrophoben organischen Schadstoffen geht die Sorption meist auf relativ schwache physikalische Wechselwirkungen (Van der Waals-Kräfte) zwischen Sorbat und Sorbent zurück (Grathwohl, 1997). Ein gewachsener Boden ist sehr heterogen und beinhaltet viele verschiedene Komponente. Dementsprechend ist die Sorption von organischen Schadstoffen ein sehr komplizierter Mechanismus (Shi et al., 2010).

In einigen Studien wurde bereits gezeigt, dass die Sorptions- und Desorptionscharakteristika hydrophober organischer Substanzen im Boden einen großen Einfluss auf ihr Transport- und Abbauverhalten haben (Shin, 2000). Die Sorption von hydrophoben Stoffen im Boden wurde schon von einigen Arbeitsgruppen untersucht (Grathwohl, 1989; Düring et al., 2002; Schwarzbach et al., 2003; Han et al. 2016).

Sorption beschreibt jede Art von Bindung eines Moleküls an (Adsorption) oder in (Absorption) einem Festkörper. Sie verläuft in zwei Stufen: einer schnellen Sorption über wenige Stunden bis Tage, gefolgt von einem langen Zeitraum einer Diffusion in organisches Material oder Bodenmikroporen (Breus und Mishchenko, 2005). Im Fall einer ausreichend langen zweiten Stufe kann die Sorption von VOCs um 100 % ansteigen (Breus und Mishchenko, 2005).

Durch die Aufnahme organischer Verbindungen können sich, durch bspw. Quellvorgänge, Änderungen in der Struktur des organischen Materials des Bodens ergeben. Diese Änderungen sind nicht mehr ohne weiteres oder nur sehr langsam reversibel und führen zu einer Sorptions-/Desorptionshysterese. Dabei entwickelt sich während eines Lösungsprozesses eine verstärkte Affinität des Sorbenten am Feststoff (Weber and Hong Ju, 1998; Sander and Pignatello, 2008)

Die Sorption von Schadstoffen im Boden wird mittels Sorptionsisothermen beschrieben. Im einfachsten Fall, einer Gleichgewichtsbedingung in wässriger Lösung und dem Sorbenten,

wird eine lineare Sorptionstherme erhalten (siehe Abb. 3). Die nichtlineare Sorption wird über die Freundlich-Isotherme, die Langmuir- oder die BET-Isotherme dargestellt (siehe Abb.3)

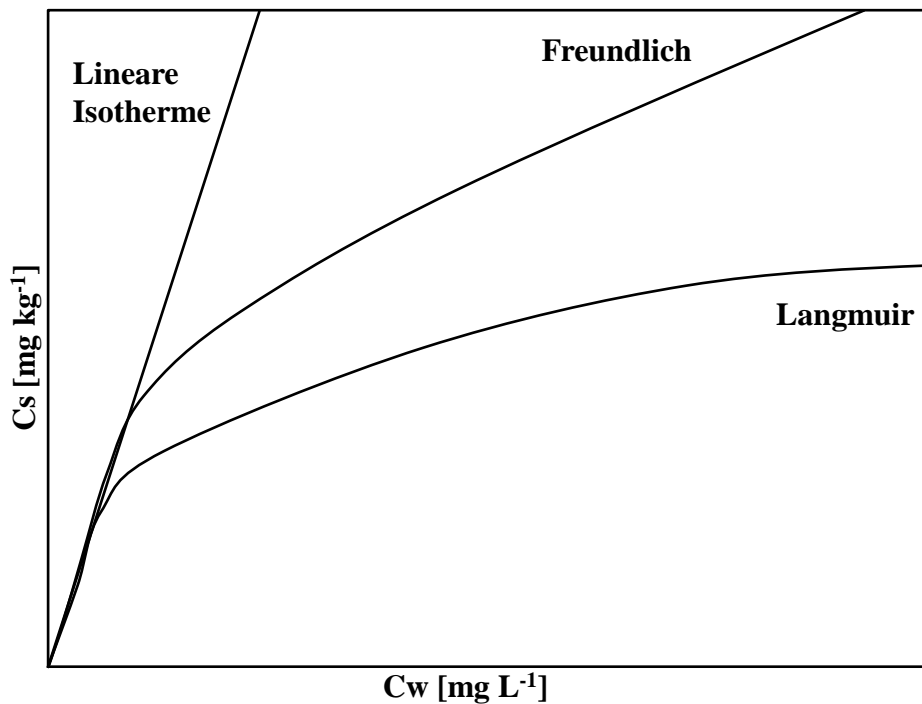


Abbildung 3: Gegenüberstellung der unterschiedlichen Adsorptions-Isothermen Konzentration (C_w), Beladung (C_s)

Schadstoffe können sehr persistent im Boden vorliegen. Gründe für die Persistenz sind eine schwache Desorption bei stark sorbierenden Verbindungen, langsame Lösungsprozesse residualer Flüssigphasen oder eine langsame Diffusion aus geringdurchlässigen Schichten (vorausgesetzt einer vorangegangenen Anreicherung über einen längeren Zeitraum). Als wesentliche Prozesse, bei denen Schadstoffe aus dem kontaminierten Erdreich freigesetzt werden können, gelten nach Grathwohl (1997):

- Diffusion aus geringdurchlässigen Schichten
- die diffusionskontrollierte Desorption aus granularem Material
- die Schadstofflösung aus residualer Flüssigphase und
- der diffusiv/dispersiv Schadstoffeintrag aus der Bodenluft bzw. aus kohärenten Schadstoff-Flüssigphasen (z.B. Öl-Schwimmschichten, Lachen in Aquifer "Pools").

Das Desorptionsverhalten eines Schadstoffes aus Böden oder Sedimenten ist sehr wichtig bei der Bewertung des Risikopotentials einer Altlast. Die Desorption beeinflusst Abbau- und Transportverhalten eines Schadstoffes und kann dementsprechend Einfluss auf den Erfolg

eines Sanierungsvorhabens haben (Elhaddad, 2012).

2.5 Verteilungskoeffizient K_D

Der Verteilungskoeffizient K_D dient als wichtiger Parameter zur Beschreibung des Migrationspotentials von Kontaminanten, welche in wässrigen Lösungen im Kontakt mit Feststoffen vorliegen (OECD, 2000). Ein geringer K_D weist auf eine hohe Wasserlöslichkeit und Mobilität eines Stoffes hin. Dementsprechend weist ein hoher K_D auf eine stärkere Sorption an einem Feststoff hin. Der K_D -Wert ist nach der US EPA (1999) einer der wichtigsten Parameter bei der Abschätzung des Migrationspotentials von Schadstoffen zwischen wässriger Phase und Boden. Der Verteilungskoeffizient K_D wird mit folgender Formel berechnet:

$$K_D = \frac{C(\text{Boden})}{C(\text{Wasser})} [L/Kg] \quad \text{Formel 1}$$

$C(\text{Boden})$ = Konzentration des Analyten im Boden in mg kg^{-1}

$C(\text{Wasser})$ = Konzentration des Analyten in Lösung in mg L^{-1}

Der K_{OC} -Wert entspricht dem auf den organischen Kohlenstoff normierten Adsorptionskoeffizienten und wird wie folgt berechnet:

$$K_{OC} = K_D * \frac{100}{\%OC} [L/Kg] \quad \text{Formel 2}$$

$\%OC$ = Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden.

2.6 Transportprozesse

Der Transport und die Verteilung von Schadstoffen im Grundwasser und damit die räumliche Entwicklung von Schadstofffahnen werden im wesentlichen durch die Prozesse Advektion,

Konvektion, Dispersion, Diffusion, Sorption, Verflüchtigung und Abbau gesteuert. Der Schadstofftransport erfolgt grundsätzlich durch Konvektion und hydrodynamische Dispersion (Dispersion und Diffusion). Diese Prozesse bewirken einen Transport der gelösten Schadstoffe im Aquifer in Grundwasserfließrichtung und können damit zur Ausbildung von Schadstofffahnen im Abstrom einer Schadstoffquelle führen (Landesamt für Umweltschutz, 1996).

Bei jeder Wasserbewegung in der Bodenmatrix werden die Inhaltsstoffe mitgeführt. Die Bodenlösung kann dabei Stoffe sowohl in gelöstem als auch in suspendiertem oder emulgiertem Zustand transportieren. Chemische Prozesse (Ad- und Desorption und Redoxvorgänge) und physikalische Vorgänge (Diffusion, hydrodynamische Dispersion) können den Transport beeinflussen (Scheffer Schachtschabel, 2002).

Der effektivste und häufigste Transportmechanismus im Boden ist die Konvektion (siehe Formel 3 und Formel 4). Es ist das Mitführen der Schadstoffe durch ein strömendes Fluid. Als Transportmedium kann Wasser oder Luft dienen. Konvektion trägt nicht zu Vermischung von Wassermassen bei und ist für keine Verdünnungseffekte der Schadstoffe verantwortlich.

$$q_{Konvektion} = C_l \times q_{Wasser}$$

Formel 3

$$q_{Konvektion} = C_l \times v \rightarrow v = \frac{q_{Wasser}}{\theta}$$

Formel 4

C_l Konzentration in Lösung [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Q Wasserspezifische Durchflussrate von Wasser [$\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]

θ Wassergehalt [$\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$]

Q Konvektion konvektiver Iontentransport [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]

V Porenwasserfließgeschwindigkeit [$\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]

Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten im Boden kann es zu einer erhöhten Diffusion kommen. Diese führt zu einem Transport der Stoffe von einem Bereich mit einer hohen Konzentration, zu einem Bereich mit einer niedrigen Konzentration im Grundwasser. Bei

Grundwasserfließgeschwindigkeiten von 1 m d^{-1} , wie sie im GWL1 im Nordwerk des IPH vorherrschend sind, spielt die Diffusion keine große Rolle.

Räumliche und zeitliche Verbreitung (Dispersion) von Schadstoffen im Grundwasser von einem Verunreinigungsherd her werden durch die Geometrie des grundwasserdurchflossenen Hohlraums bestimmt (Hölting, 1989). Je feiner die Bodenporen, desto langsamer wird die Fließgeschwindigkeit und damit der Schadstofftransport.

Durch hydrodynamische Dispersion wird sich eine Stoffwolke beim Transport sowohl in Transportrichtung als auch quer dazu immer stärker ausweiten und dadurch einen Konzentrationsminderungs-/Verdünnungseffekt erfahren (Spektrum, 2000). Der Einfluss des Porensystems bewirkt ein „Auseinanderziehen“ des Fließvorgangs auf Grund der unterschiedlich großen Kapillaren und der damit sich ändernden Fließgeschwindigkeit (Abbildung 4).

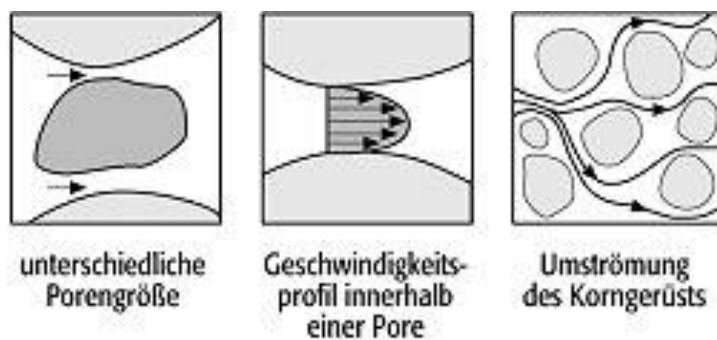


Abbildung 4: Einfluss der Bodenporen auf den Fließvorgang im Boden. (Spektrum, 2000)

Der Transport der gelösten Schadstoffe im Grundwasserleiter wird durch Sorptionsprozesse mehr oder weniger stark verzögert.

2.7 Analytik

Die Probenaufbereitung ist ein entscheidender Schritt in der Analytik, welcher das Erzielen korrekter, zuverlässiger und reproduzierbarer Analyseergebnisse stark beeinflusst und auch den damit verbundenen Arbeits-, Zeit- und Kostenaufwand (Vas et Vékey, 2004).

Die üblichen, ältesten Extraktionsverfahren in der Chlorbenzol-Analytik von Umwelt-, Lebensmittel- oder anderen Proben sind Flüssig-Flüssig Extraktion (LLE) und die

Festphasenextraktion (SPE) (Marku und Nuro, 2012). Diese Verfahren gehen jedoch mit einigen Nachteilen einher, wie z.B. hohem zeitlichen Aufwand, Beschaffungs- und Entsorgungskosten von großen Mengen an umweltschädlichen organischen Lösemitteln oder einer Gesundheitsgefährdung für das Laborpersonal.

Da beide Methoden einen mehrstufigen Prozess beinhalten, können sich in jedem Schritt, vor allem der Aufkonzentrierung, Fehler und Verluste einschleichen, insbesondere bei flüchtigen Verbindungen wie MCB (Vas et Vékey, 2004). Außerdem können Verunreinigungen der Probe nicht ausgeschlossen werden, denn die gewonnenen Extrakte sind trotz der vorhergehenden Aufreinigung häufig matrixbelastet. Dieses bedingt lange Wartungszeiten der Analysegeräte (Gaschromatographen, Massenspektrometern) und erhöht stark die Geräteausfallquote (Junker, 2004).

Eine erfolgreiche Methode zur Probenaufbereitung, welche die oben genannten Beschränkungen der SPE und LLE umgeht, ist die Festphasenmikroextraktion (engl. Solid-Phase Microextraction-SPME). Sie wurde 1989 von Pawliszyn und Mitarbeitern in erster Linie für die Wasseruntersuchungen in der Umweltanalytik entwickelt. SPME integriert den mehrstufigen Prozess der konventionellen LLE Methode, bestehend aus Extraktion, Konzentration und Transport zum Chromatographen, in einen einzigen lösemittelfreien Schritt (Vas et Vékey, 2004). Besonders die Headspace-Technik, auf die in Kapitel 3.3 näher eingegangen wird, ermöglicht eine nur minimale Verschmutzung der Analysegeräte mit der Matrix. Die Methode ist sehr einfach in der Handhabung und spart sowohl Vorbereitungszeit als auch Entsorgungskosten, da die spezielle Faser bis zu 100 mal, je nach Reinheit der Matrix, wieder verwendet werden kann (Grote, 1999). SPME reduziert störende Hintergrundsignale in der Analyse und schafft mit einer unproblematischen Kopplung mit einem chromatographischen Trennverfahren, wie Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder GC-MS, eindeutige und reale Identifizierung und Quantifizierung von Chlorbenzolen (Marku und Nuro, 2012). Die genaue Beschreibung der Methode erfolgt in Kapitel 3.3.

2.8 Sanierungsverfahren

Für die Bodensanierung eines Schadensfalles stehen eine Vielzahl von Methoden zu Verfügung. So können beispielweise die Bodenwäsche, das Einkoffern von Schadensfällen oder der Bodenabtrag zur Anwendung kommen. Diese Methoden verursachen einen hohen

zeitlichen und finanziellen Aufwand bei der Durchführung sowie einen nicht immer unproblematischen Eingriff in das Bodengefüge.

Im Folgenden sollen solche Methoden vorgestellt werden, welche bei einer Verunreinigung des Untergrundes mit Chlorbenzolverbindungen Anwendung finden könnten.

- THERIS-Verfahren (Thermische In-situ-Sanierung mit festen Wärmequellen)

Beim THERIS-Verfahren erfolgt ein Wärmeeintrag in den Boden mittels elektrisch betriebener fester Wärmequellen. Es können Temperaturen von mehreren hundert Grad und auch eine Erwärmung von gering durchlässigen Bodenschichten erreicht werden (TISS, 2012). Flüchtige Schadstoffe können so in die Gasphase überführt werden, indem das Porenwasser und die Schadstoffe verdampft werden. Die Anwendung in gesättigten Bodenzonen ist nur bei bindigen Böden möglich. Die Schadstoffe können dann mittels einer Boden-Luft-Absaugung aus dem Untergrund entfernt werden (TISS, 2012).

- Elektrokinetik

In der Sanierungspraxis werden vermehrt die elektrokinetischen Effekte der Elektroosmose und Elektrophorese eingesetzt. Diese Methoden basieren darauf, dass geladene Partikel in der Porenlösung zum entgegengesetzt geladenen Pol wandern. Die elektrischen Felder werden durch Elektroden erzeugt, an die eine elektrische Spannung angelegt wird. Die organischen Inhaltsstoffe werden dabei oxidativ zerstört (Dr. Stupp Consulting). Grundlage einer elektrokinetischen Bodensanierung sind die physikalisch-chemischen Prozesse, die beim Anlegen eines elektrischen Feldes im Boden auftreten (HAUS et al. 2002, MARB et al. 2000). Das Verfahren der Elektrokinetik eignet sich besonders bei gering durchlässigen Böden im Bereich eines Schadensherdes (ITVA).

- Dampf-Luft-Injektion

Bei diesem Verfahren wird der Untergrund durch ein Dampf-Luft-Gemisch aufgeheizt. Das Gemisch kann sowohl in die gesättigte, als auch in die ungesättigte Bodenzone, im Schadenszentrum oder am Rand des Schadenszentrums injiziert werden (TISS, 2012). In den erwärmten Bereichen werden die leicht- bis mittelflüchtigen organischen Schadstoffe verdampft. Die gelösten Schadstoffe können über eine Boden-Luft-Absaugung entfernt werden. Die Methode der Dampf-Luft-Injektion ist besonders an Standorten zu empfehlen, an denen eine Dampf-Quelle zur Verfügung steht (Peng et al., 2013).

- Airsparging

Beim Airsparging-Verfahren wird Luft unter Druck in die gesättigte Zone eines kontaminierten Aquifers injiziert. Flüchtige Schadstoffe werden dabei gelöst und in den ungesättigten Bereich verlagert (Song et al., 2015). Im ungesättigten Bereich des Aquifers können die Schadstoffe dann üblicherweise mittels Boden-Luft-Absaugung entfernt werden (Rogers und Ong, 2000). Voraussetzung für dieses Verfahren ist ein homogener und gut durchlässiger Aquifer, dass es zu keinen bevorzugten Strömungswegen für die Luft und damit zu einer guten Verteilung im Untergrund kommt (ITVA).

- Tensidspülung

Sollten die Schadstoffe als eine nicht fließfähige Phase (LNAPL) im Grundwasserleiter vorliegen, kann durch eine Tensidspülung die Löslichkeit der Schadstoffe erhöht werden. Durch die Injektion einer Tensidspülung wird die Grenzflächenspannung zwischen Schadstoff und Bodenmatrix und damit die kapillare Adhäsion erheblich verringert (ITVA). Tenside können als oberflächenaktive Stoffe dienen und sorbierte Schadstoffe aus ihren Bindungen verdrängen. Weiterhin können Tenside hydrophobe Schadstoffe durch Solubilisierung in Lösung bringen, welche dann mittels pump&treat gefördert werden können (Lorenz, Gass und Stupp, 2008).

- Biologische Verfahren

Biologische In-situ-Sanierungsverfahren helfen organische Schadstoffe aus der gesättigten Bodenzone zu entfernen. Bei diesen Verfahren müssen die Schadstoffe nicht gefördert werden, sondern werden von den Mikroorganismen im Grundwasser abgebaut. Dabei muss ein optimales Milieu für das Wachstum der Mikroorganismen errichtet werden. Zum Aufbau ihrer Zellmasse benötigen sie Nährstoffe wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel. Beim biologischen Abbau organischer Substrate dienen Nitrat, Sulfat oder reduzierte Eisen- und Manganverbindungen als Elektronenakzeptoren (ITVA).

Organische Verbindungen können nur dann abgebaut werden wenn Sie im Wasser gelöst vorliegen und damit bioverfügbar sind. Die an der Aquifermatrix sorbierten Schadstoffe können dementsprechend erst abgebaut werden, wenn Sie durch Desorption gelöst wurden und im Grundwasser vorliegen (Alvarez-Cohen et al. 1993). Der Abbau bzw. die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe ist damit von der Desorptionskinetik der Schadstoffe

abhängig und läuft meist über sehr lange Zeiträume ab (Landesanstalt für Umweltschutz, 1996).

Das Projekt SAFIRA untersucht auf einem Industriestandort in Bitterfeld Wolfen unterschiedliche Sanierungsverfahren zur Beseitigung organischer Schadstoffe aus dem Untergrund. Einen großen Teil der Forschungen nehmen hier Verfahren ein, welche einen mikrobiellen Abbau der Schadstoffe unterstützen.

Ein biologisches Verfahren zur Beseitigung von Chlorbenzolen im Grundwasser sind die „constructed wetlands“. In verschiedenen Studien wurde die Wirksamkeit dieser Feuchtbiothope beim mikrobiologischen Abbau von Chlorbenzolen gezeigt (Braeckvelt et al. 2008/2009/2011/2011, Schmidt et al. (2013) und Chen et al. 2012).

Weiterhin können durch mikrobiell unterstützende Verfahren, wie sie auch am ehemaligen Industriestandort Bitterfeld-Wolfen angewandt wurden bzw. werden, große Erfolge beim Schadstoffabbau erreicht werden. Arbeiten von Bogt et al. (2003), Nijenhuis et al. (2018), Adrian und Görisch (2002), Guerin (2007), Bunge et al. (2003), Kurt et al. (2012), Fung et al. (2009) belegen die Erfolge im Abbau organischer Schadstoffe durch Mikroorganismen.

- In situ chemische Oxidation (ISCO)

Oxidative Verfahren kommen beim Schadstoffabbau im Grundwasser und Boden zum Einsatz. Dabei werden starke Oxidationsmittel in den Untergrund infiltriert. Dort erfolgt vor Ort die Oxidation der organischen Schadstoffe, die bis zu deren Komplettabbau führen kann. Im Rahmen von Machbarkeitsstudien wird im Labor geprüft, welches Oxidationsmittel für die spezifischen Anforderungen des Schadensfalles geeignet ist. Als Oxidationsmittel werden üblicherweise Ozon, Fentons Reagenz, Kaliumpermanganat oder Persulfat verwendet (Seol et al., 2013).

- Pump & Treat-Verfahren (p&t)

Pump & Treat-Verfahren kommen zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen weltweit seit Jahrzehnten zum Einsatz (LfUG, 2007). Pump and Treat Verfahren werden zur Entfernung von MKW, LHKW, BTEX, PAK, Phenolen und Schwermetallen eingesetzt. Kontaminiertes Grundwasser wird durch Pumpen gehoben und ex situ behandelt. Das Verfahren kann auch als Endstufe einer Hydraulischen Sicherung verwendet werden. In diesem Fall dient das Abpumpen des Schadstoffes der Vorbeugung seiner Verbreitung im Grundwasser bzw. einer Einleitung in einen Vorfluter.

3. Material und Methoden

3.1 Bohrkampagne

Der Industriepark Höchst (IPH) ist das 400 Hektar große Werksgelände der ehemaligen Farbwerke Höchst AG. Der Industriepark wird unterteilt in das Nordwerk (nördlich des Mains) und das durch den Main getrennte Südwerk. Die Bohrkampagnen fanden im nordöstlichen Teil des IPH statt. In Abbildung 5 werden der gesamte IPH und die beiden Untersuchungsgebiete der Bohrkampagne I und II gezeigt.

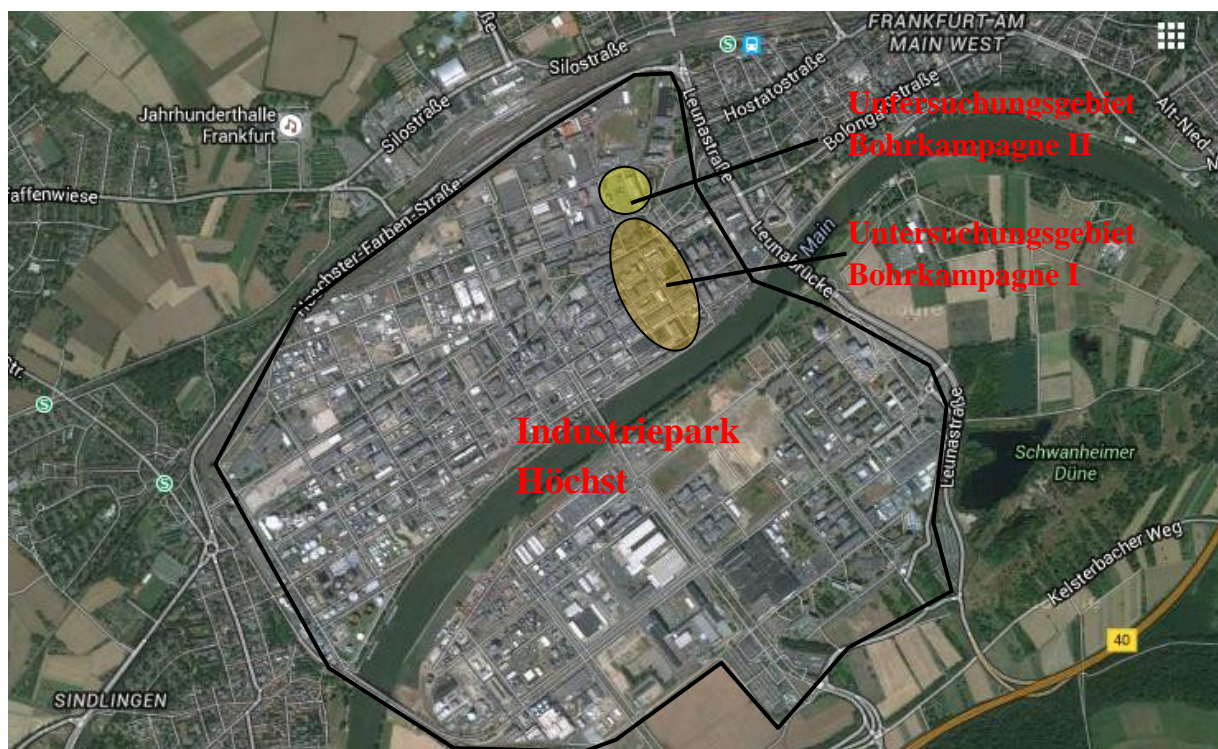


Abbildung 5: Karte des Industriepark Höchst mit den Untersuchungsgebieten der Bohrkampagnen I und II (Google Maps, 07.09.2015)

Bei der Wahl der Bohrpunkte mussten die baulichen Begebenheiten des Geländes berücksichtigt werden. Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, können sowohl oberirdisch aber auch unterirdisch verlegte Leitungen ein Hindernis bzw. eine Gefahr darstellen. Dementsprechend fand die Planung der Punkte mit den Fachabteilungen des Industrieparks statt. Nach Abstimmung mit den Fachabteilungen wurden die genauen Bohrpunkte von der Abteilung Tiefbau markiert. In der ersten Bohrkampagne im Jahr 2011, wurden 14 Bohrungen

durchgeführt (BK1 – BK14) und fünf der Bohrpunkte im Zuge der Bohrkampagne zu Grundwassermessstellen ausgebaut (siehe Abb. 6)

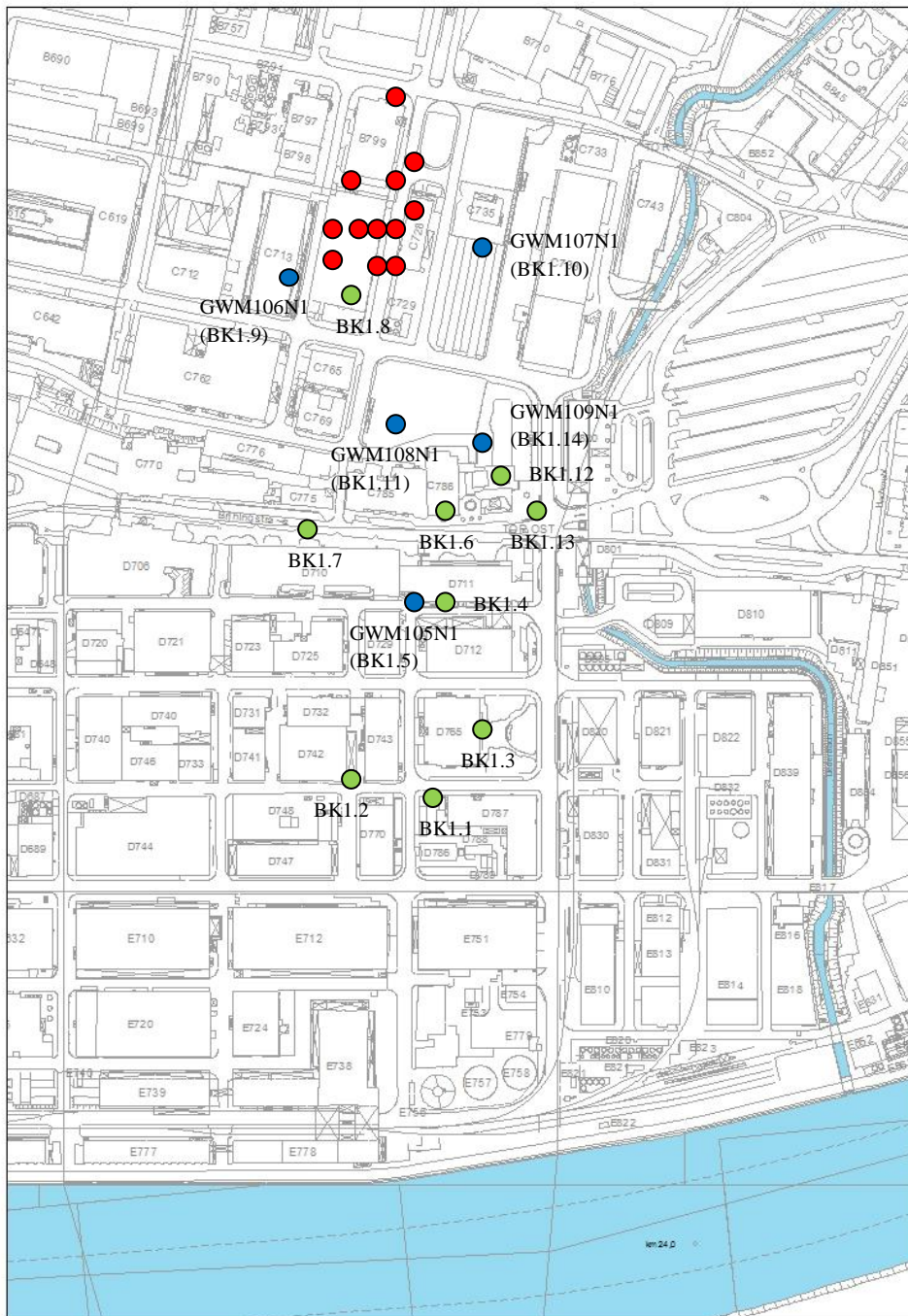


Abbildung 6: Bohrpunkte im Untersuchungsgebiet. grün= Bohrkern 2011 (BK1.1 – BK 1.14); blau=Bohrpunkte welche 2011 zu Grundwassermessstellen ausgebaut wurden; rot=Bohrpunkte der Bohrkampagne 2013 (BK2.1 – BK2.15)



Abbildung 7: Bohrung mit Bohrgerät neben einem Gebäude

Die Bohrkampagne wurde im Einzugsbereich der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1 durchgeführt. Die Bohrpunkte wurden unter anderem nach historischen Besonderheiten festgelegt. So befinden sich die Bohrpunkte BK1.12, BK1.13, und BK1.14 in unmittelbarer Umgebung des ehemaligen Benzollagers und der Benzolabfüllstation.

3.1.1 Rammkernbohrungen und Probennahme

Die Bohrungen wurden durch die Firma TERRASOND mittels Rammkernbohrern (siehe Abb. 8) durchgeführt. Hierbei wird ein Bohrkopf, über Ramm-



Abbildung 8: Bohrgerät für Rammkernbohrung

oder Bohrverfahren in den Untergrund eingebracht. Dabei wird jeweils ein Bohrkern von einem Meter Länge entnommen und eine Probe davon in eine Bohrkiste gefüllt (siehe Abb. 9). Die Erkundungsbohrungen führten von der Auffüllung des Geländes, durch die ungesättigten und gesättigten Bereiche des GWL1, bis in den ersten Stauleiter. Dabei wurden Tiefen von bis zu 28 m erreicht. Beim Anstechen des Grundwasserleiters wurde eine Stauwasserprobe mittels eines Schöpfprobenehmers entnommen. Je nach Schwebstoffanteil in den Stauwasserproben wurden 2-4 Liter Grundwasser entnommen und bis zur Probenaufbereitung bei 4°C im Kühlschrank gelagert. Die Probenaufbereitung der Grundwasserproben erfolgte nach DIN ISO 10301.

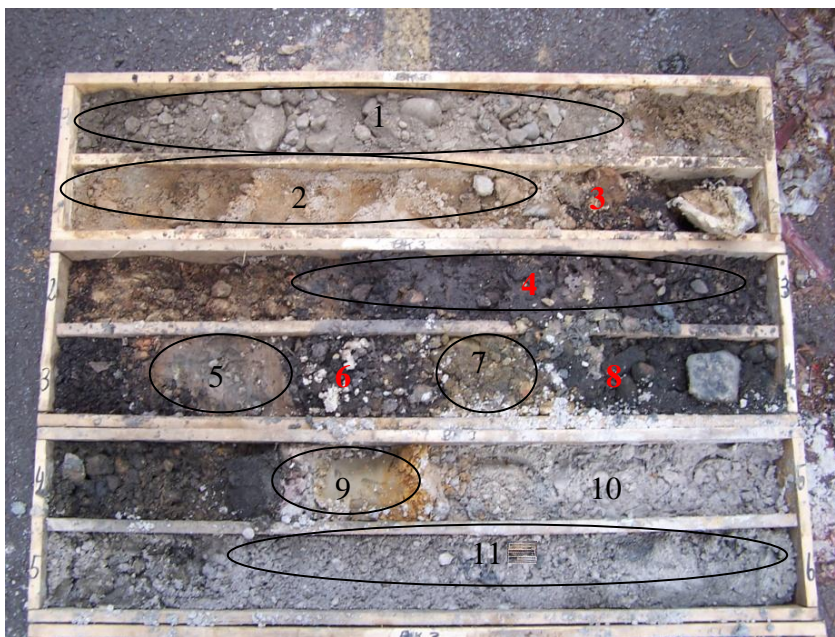


Abbildung 9: Bodenprobenentnahme an Bohrkisten am Beispiel von BK 2.3 aus 1-6 m Tiefe Die Nummerierungen 1-11 zeigen die Bereiche für die Bodenprobenentnahmen

Es wurden jeweils zwei Bodenproben für Analysen am IPH und für spätere Versuche an der Universität Gießen entnommen. Die Probenahme der Bodenproben aus den Bohrkisten erfolgten nach optisch und/oder olfaktorisch wahrnehmbaren Bodenveränderungen. Abb. 9 zeigt die entnommenen Bohrkisten an BK2.12 bis 6 m Tiefe. Es zeigen sich viele Wechsel im Bodensubstrat (Abb. 9 Nr. 1-11). Sie wurden einerseits durch die Auffüllung, welche einen Einfluss auf die ersten 4,3 m Tiefe hat, verursacht (1-4 in Abbildung 9). Andererseits können, durch in den Boden gelangte Verunreinigungen, Farbänderungen oder Gerüche entstehen und somit auch im gewachsenen Boden Änderungen im Substrat verursachen (5-11 in Abbildung 9).

Es wurden jeweils ca. 500 g Probe entnommen und bis zur weiteren Aufbereitung in den Laboren der Infraseriv im Kühlschrank bei 8°C gelagert. Die Rückstellproben für spätere Versuche an der Universität Gießen wurden weitgehend luftdicht verschlossen und gekühlt transportiert. Bis zur weiteren Aufarbeitung wurden sie bei -20°C gelagert.

Zusätzlich wurden, bei auffälligen Bodenproben, methanolüberschichtete Bodenproben für BTEX- und LHKW-Analysen in den Laboren der Infraseriv und für weitere Analysen auf Chlorbenzole in den Laboren der Universität Gießen entnommen. Diese Proben wurden bis zur Messung bei 4°C im Kühlschrank gelagert.

3.1.2 Probenaufbereitung und Analytik

Die Probenaufbereitung und Analyse der Wasserproben fanden in den Laboren der Abteilung für Umwelt- und Prozessanalytik der Infraseriv statt. Die Schadstoffbelastung der Bodenproben wurde im S4-Eluat (DIN EN 12457-4) bestimmt. Die Analysen der wässrigen Proben fanden nach DIN 10301 und DIN 38407-9 statt. Eine Liste der analysierten und bestimmten Parameter befindet sich in Tabelle 24 im Anhang.

Die Analysen an der Universität Gießen erfolgten mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS). Die Extraktion der Analyten aus den Proben fand mittels solid-phase-micro extraction (SPME) statt (Beschreibung der Methode erfolgt in 3.3). Für die Extraktion der Chlorbenzole und BTEX aus den Bodenproben wurden Methanolextrakte und Aceton/Cyclohexan-Extrakte hergestellt. Dafür wurde jeweils 10 g Boden für eine Stunde mit 10 ml Methanol bzw. 10 ml Aceton/Cyclohexan-Gemisch (1:1) geschüttelt. Im Anschluss wurden die Methanolproben für 20 min bei 3000 g zentrifugiert. Daraufhin wurde ein Aliquot daraus mit entionisiertem Wasser verdünnt und auf Chlorbenzole und/oder BTEX analysiert. Das Aceton/Cyclohexan-Gemisch wurde nach dem Zentrifugieren in einem Scheidetrichter mit Wasser versetzt, um das Aceton auszuwaschen. Nach 5 Waschschritten wurde das Cyclohexan entnommen und nach Verdünnung mit entionisiertem Wasser analysiert.

3.1.3 Tiefenorientierte Grundwasserprobenahmen

An den Grundwassermessstellen im Einzugsbereich der Sicherungsbrunnen 56N1 und 19N1 (105N1, 106N1, 107N1, 108N1 und 76N1) wurden tiefenorientierte Grundwasserbeprobungen durchgeführt. Die in diesen Bereichen bis zu 6 m mächtige Grundwasserführende Schicht wurde meterweise mit einem tiefenorientierten Schöpfgerät beprobt und auf Monochlorbenzol analysiert. Dafür wurden mit einem Tiefenlot die genauen

Grundwassertiefen bestimmt. Anschließend wurde meterweise durch den Grundwasserleiter je eine Probe mit dem tiefenorientierten Probennehmer entnommen. Die Proben wurden kühl gelagert und bis zur Analyse mittels GC/MS bei 8°C aufbewahrt.

In einem weiteren Schritt wurden die Grundwassermessstellen mit Polyethylen-Diffusionsbeutel-Sammlern (PDBS) beprobt. PDB-Sammler bestehen aus einem Polyethylenfolienschlauch, welche mit entionisiertem Wasser befüllt sind. Die organischen Schadstoffe diffundieren durch die Membran, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Sammler und dem umgebenden Medium eingestellt hat. PDB-Sammler werden zum Kurzzeit-Monitoring leichtflüchtiger organischer Schadstoffe eingesetzt (IMW).

Ziel dieser Untersuchung war es, einen Durchschnittswert der Belastung über einen längeren Zeitraum zu ermitteln, ohne täglich beproben zu müssen.

Die Sammler wurden ebenfalls mit einem Lotmeter in die gewünschten Tiefen gebracht und befestigt. Nach drei Wochen erfolgte die Entnahme der Sammler aus den Grundwassermessstellen. Die Probenahme erfolgte direkt vor Ort, bei der Entnahme der Sammler. Die Proben wurden gekühlt ins Labor transportiert, wo sie dann mittels GC-MS/SPME auf Monochlorbenzol analysiert wurden.

3.2 Laborversuche

3.2.1 Batch-Sorptionsversuche

Eine Suspension aus 4 g Boden und 19 ml 0,01 M CaCl_2 -Lösung wurde mit MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB oder 1,4-DCB in einem Konzentrationsbereich von 10 – 5.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dotiert. Die Versuche wurden zusätzlich mit einer Mischung aus Mono- und Dichlorbenzol durchgeführt. Bis zum Einstellen des Sorptionsgleichgewichts wurden die Proben für 24 Stunden bei 180 g auf einen Schüttler gestellt.

Die Zeit des Einstellens des Sorptionsgleichgewichts wurde durch vorangegangene Studien bestimmt. Nach 24 Stunden Schüttelzeit wurden die Proben für 20 Minuten bei 3.000 g zentrifugiert und es wurden 10 ml des Überstandes mittels Glaspipette entnommen. Der Überstand wurde mit entionisiertem Wasser verdünnt und nach Zugabe von 10 μl des internen Standards mittels GC-MS/SPME analysiert.

Die Versuche wurden in 20 ml Braunglasflaschen durchgeführt. Somit wurde ein Gasraum von weniger als 0,5 ml in den Flaschen erreicht.

Die Versuche fanden mit LUFA-Standardböden statt. Die physikalisch/chemischen Eigenschaften sowie die Bodentextur der für die Versuche verwendeten Böden finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Chemisch-physikalische Bodeneigenschaften der LUFA-Böden

Boden	C_{org} [Gew%C]	pH [-]	KAK [meq/100 g]	Ton (0- 2µm) [Gew%]	Lehm (2- 63µm) [Gew%]	Sand (63- 2000µm) [Gew%]	Bodenart
2.1	0.62	5.1	3.8	2.5	12	85.5	uS
2.2	1.82	5.5	9.9	7	13	80	lS
2.3	0.94	6.8	10.7	10	30	60	uS
2.4	2.42	7.1	19.3	27	45	28	tL
5M	1.05	7.3	14.9	11	36	53	lS

3.2.2 Batch-Desorptionsversuche

Die Versuche wurden mit den entnommenen Bodenproben der Bohrkampagne II vom IPH durchgeführt. Die Bodenproben wurden aufgetaut und auf 3-5 mm gesiebt. Von den gesiebten Bodenproben wurde jeweils ein Teil für die Methanolextrakte, ein Teil für die Säulen-Desorptionsversuche und ein Teil für die Batch-Desorptionsversuche entnommen.

Von jedem Boden wurden jeweils 4 g in eine Braunglasflasche gegeben. Diese wurden dann mit 19 ml 0,01 M CaCl₂ Lösung aufgefüllt und für 24 Stunden auf einem Horizontalschüttler von Bühler bei 180 g geschüttelt. Anschließend wurden die Proben für 20 min bei 1500 g zentrifugiert und daraufhin wurde der Überstand komplett entnommen. Danach wurden wieder 19 ml 0,01 M CaCl₂- Lösung zugegeben und für weitere 24 Stunden geschüttelt. Der Vorgang wurde so lange wiederholt, bis kein Chlorbenzol mehr in den entnommenen Lösungen messbar war.

3.2.3 Säulen-Sorptionsversuche

Die Versuche wurden in 30 cm Glassäulen durchgeführt. Der Ablauf der Säule wurde mit ca. 5 g Glaswolle verschlossen. Darauf folgte eine Filterschicht aus 300 g gereinigtem Quarzsand. Als Versuchsböden für die Sorptionsversuche wurden ebenfalls die LUFA-Standardböden verwendet (Eigenschaften siehe Tabelle 8). Eine Schicht aus 100 g Boden wurde in die Säule gegeben. Darauf folgte wieder eine Filterschicht aus 300 g Quarzsand und ca. 5 g Glaswolle (siehe Abb. 10). Der Einbau des Bodenmaterials erfolgte immer unter

Wasser. In eine 2-3 cm tiefe Wasserschicht wurde das Bodenmaterial vorsichtig zugegeben und unter leichtem Klopfen am Glas verdichtet. Beim Einbau wurde darauf geachtet, dass sich keine Luftbläschen oder Risse in der Bodensäule bildete. Die Zu- und Ablaufschläuche bestanden aus Teflon, um eine ungewollte Sorption im System zu minimieren.

Nach dem Beschicken wurden die Säulen für 24 Stunden mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung äquilibriert. Anschließend wurde eine der Chlorbenzollösungen angeschlossen. Das Eluat wurde jeweils nach 24 Stunden entnommen und mittels GC-MS/SPME analysiert. Die Chlorbenzollösung wurde täglich erneuert. Der Versuchszeitraum betrug 10 Tage. Die ersten vier Tage wurden die Säulen mit Chlorbenzollösung durchflossen. Anschließend folgte der Desorptionsschritt mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung.



Abbildung 10: Aufbau der Sorptionsstudien an Säulenversuchen

Zum Versuchsende wurden die Säulen abgebaut und die Boden- und Filterschichten entnommen. Mittels Lösemittelextraktion mit Methanol wurde das sorbierte MCB vom Boden gelöst und per GC-MS/SPME analysiert.

3.2.4 Säulen-Desorptionsversuche

Die Desorptionsversuche wurden mit den entnommenen Böden aus dem GWL 1 des IPH durchgeführt. Der Einbau des Bodenmaterials fand gleich dem Einbau des Materials der Säulen im Sorptionsversuch statt. Jedoch wurde hier eine Schicht schadstoffbelastetes Bodenmaterial eingebaut. Nach einer Filterschicht aus 100 g Quarzsand folgte 100 g schadbelasteter Boden vom Untergrund des IPH. Nach jeweils 100 g Filterschichten aus Quarzsand folgten dann noch 2 Bodenschichten aus jeweils 100 g LUFA-Böden (siehe Abb. 11).



Abbildung 11: Desorptionsstudien an Säulenversuchen Eine Schicht mit belastetem Boden wird im unteren Teil der Säule eingebaut. Darauf folgen nacheinander Schichten aus Filtersand und LUFA-Böden. Die Säulen werden von unten nach oben mit CaCl_2 -Lösung durchflossen

Die Säulen wurden mit 0,01 M CaCl_2 -Lösung, von unten nach oben durchflossen. Die Fließgeschwindigkeit lag bei $0,44\text{--}0,66\text{ ml min}^{-1}$ und erreichte damit die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers im GWL1 des IPH. Jeweils nach 24 Stunden wurden Eluat-Proben entnommen und mittels GC/MS-SPME analysiert. Ab dem Zeitpunkt, ab dem keine Schadstoffe mehr im Eluat nachweisbar waren, wurden die einzelnen Boden- und Filterschichten aus der Säule entnommen und mittels Lösemittlextraktion behandelt, um die sorbierten Schadstoffe zu lösen. Die Messung der Lösemittlextrakte fand nach Verdünnung mit MilliQ-Wasser mittels GC/MS-SPME statt.

Tabelle 8: Bodenansprache der Bodenproben aus dem IPH, welche für die Desorptionsversuche verwendet wurden

Probe/Tiefe	Bodenart	Geruch	Farbe
BK4 (4,6-5,5 m)	Lehmiger Sand, mittlerer Kiesanteil	Aromatisch	Grau, bläulich/grünliche Flecken
BK4 (10,5-12,0 m)	Schluffiger Lehm	Aromatisch	Dunkelgrau
BK1 (9,1-9,7 m)	Toniger Lehm	Kein Geruch	Dunkelgrau

Die drei, für die Desorptionsversuche verwendeten Böden sind in Abbildung 12 dargestellt. Es handelt sich um Böden aus zwei Bohrkernen aus unterschiedlichen Tiefen. Die Böden wurden auf Grund ihrer hohen Belastung mit Mono- und Dichlorbenzolen ausgewählt. Eine kurze Beschreibung der Böden findet sich in Tabelle 8.

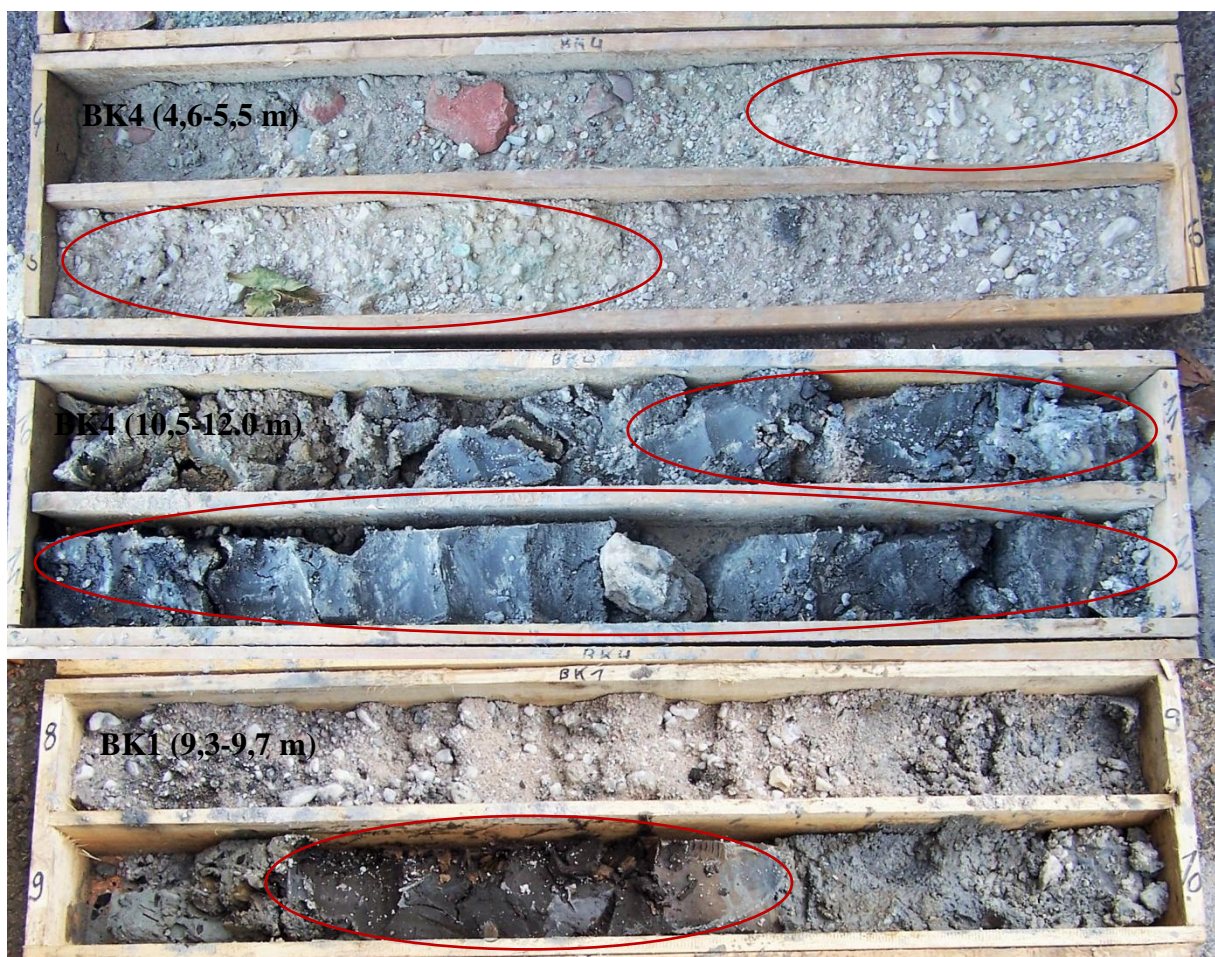


Abbildung 12: Bodenproben aus den Rammkernbohrungen für die Säulen-Desorptionsversuche

3.2.5 Schadensfallsimulation im Säulenversuch

In einem weiteren Säulenversuch sollte ein Schadensfall, wie er an einer Produktionsstätte entstehen kann, simuliert werden. Hierfür wurden vier Säulen, identisch den Säulen der Desorptionsversuche, gepackt, jedoch wurde anstatt der belasteten Bodenschicht eine saubere Schicht von 100 g LUFA-Boden 2.1 eingebaut. Dieser Schicht wurden dann 5 ml reines Chlorbenzol zugegeben (siehe Abb. 13). Darauf folgten saubere Schichten aus Filtersand und LUFA-Böden.

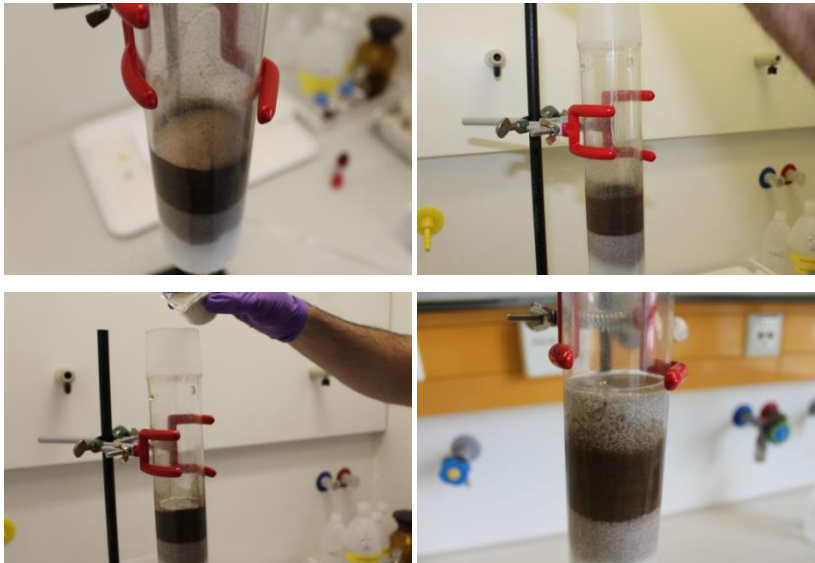


Abbildung 13: Aufbau des Versuchs zur Simulation eines Schadensfalles mit reinem MCB

3.3 Analytik mittels GC-MS/HS-SPME

Die SPME-Vorrichtung ist sehr einfach aufgebaut und gleicht im Aussehen einer modifizierten Spritze. In dieser Spritze ist eine einziehbare Faser untergebracht, welche das Kernstück dieses Systems ist. Die Faser, die unterschiedliche Dicken haben kann, besteht aus Quarzglas, ist etwa 1,5 cm lang und mit einem Polymerfilm beschichtet (Vas et Vékey, 2004). Sie selbst ist mit einem hochtemperaturfesten Epoxykleber an einem Edelstahldraht befestigt, welcher sich in einer Edelstahl-Kanüle befindet (Abb. 14) (Junker, 2004).

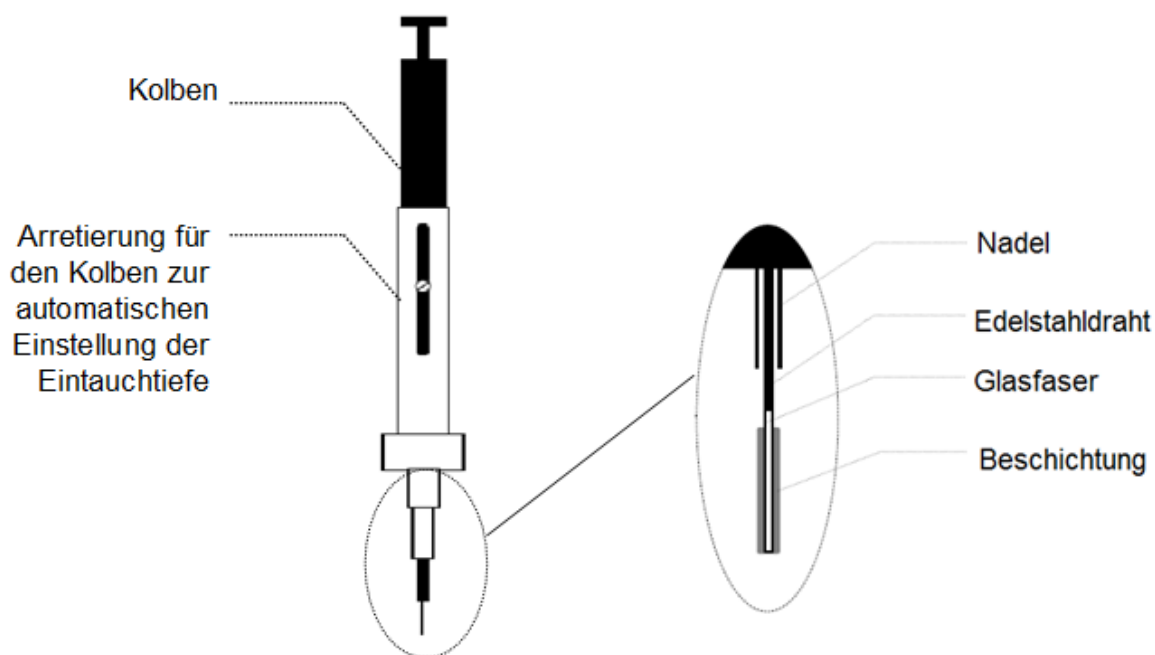


Abbildung 14: Aufbau der SPME für automatische Extraktion. Zusammengefügt nach Zimmermann (2005) und Junker (2004)

In dieser Arbeit wurde die Headspace-Methode zur Probenahme verwendet. Eine andere Möglichkeit der Probenahme ist die Direktimmersion. Der Vorteil der Headspace-Technik ist, dass die Faser keinem direkten Kontakt mit der Probe ausgesetzt wird und somit mögliche Kontaminationen vermindert werden und die Lebensdauer der Faser gesteigert wird.

Die verwendeten Fasern wurden von *Supelco* bezogen und hatten bei den Vorversuchen eine PDMS-Beschichtung mit 100 µm Filmdicke, eine Divinylbenzen/Carbowax (DCB/CAR)-Beschichtung mit 70 µm Filmdicke und eine Divinylbenzen/Carbowax/Polydimethylsiloxan (DVB/CAR/PDMS)-Faser mit 50/30 µm-Filmdicke. Die richtige Wahl der Faser ist entscheidend für die Extraktionszeit und die Empfindlichkeit. Um eine positive Extraktionsausbeute zu erzielen, sollte sie nach den chemischen Eigenschaften des Analyten und seiner Polarität abgestimmt werden.

Die PDMS-Beschichtung ist ein hochviskoser, immobilisierter Flüssigkeitsfilm, der die Analyten absorbiert, d.h. sie diffundieren in das Innere des Beschichtungsmaterials. Im Vergleich zu der porösen heterogenen DVB/CAR/PDMS-Beschichtung, die die Analyten adsorbiert, hat sie den Vorteil einer höheren Sorptionskapazität. Überdies kommt es zu weniger Störungen, verursacht durch andere Probenkomponenten mit großer Affinität zur Faser (Junker 2004). PDMS ist vielseitig einsetzbar und ist die richtige Wahl für Proben mit

einem weiten Bereich der Konzentrationsschwankungen, Flüchtigkeit und Polarität (Grote, 1999).

Die beschriebene Polymer-Beschichtung wirkt wie ein Schwamm bei der Extraktion und konzentriert die Analyten, in unserem Fall durch Absorption. Dabei werden die Analyten solange extrahiert, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Bei einer HS-Extraktion wird ein Dreiphasensystem angenommen (Abb. 15). Dieses beinhaltet die Probe, den Gasraum (Headspace) über der Probe und die Faserbeschichtung.

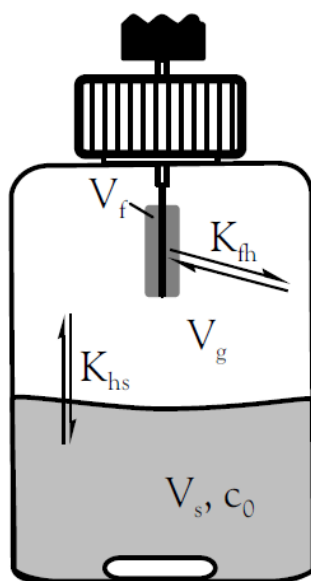


Abbildung 15: Schematische Darstellung vorherrschender Gleichgewichte bei einer HS-Extraktion (Zimmermann, 2005)

Die Extraktionszeit der SPME-Faser im Headspace der Probeflasche betrug 15 Minuten. Anschließend wurde die Faser für 2 Minuten im Injektor des Gaschromatographen ausgeheizt (desorbiert). Die Auftrennung im Gaschromatographen erfolgte über eine 30*0,25 Fused Silica-Kapillarsäule (Typ ZB5MS) mit 0,25 μm Beschichtung. Das verwendete Temperaturprogramm des Säulenofens findet sich in Tabelle 9. Nach der Auftrennung in der Säule erfolgte eine weitere Auftrennung in der Ionenfalle des Massenspektrometers nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der ionisierten Substanzen.

Tabelle 9: Temperaturprogramm im Säulenofen des Gaschromatographen

Temperatur [°C]	Steigung [°C min ⁻¹]	Temperatur halten [min]	Gesamtzeit [min]
55	-	3	3
100	8	3	11,63
115	3	0	16,63
280	40	1,5	22,25

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Felduntersuchungen

4.1.1 Schadstoffbelastung des Grundwassers

Auf Basis des Sanierungsbescheids „Grundwasser“ werden jährliche, umfangreiche Grundwasseruntersuchungen am IPH durchgeführt. Die Beprobungen des Grundwassers finden an den Grundwassermessstellen, den Sanierungsbrunnen, sowie dem Kläranlagen-zulauf und -ablauf statt. Bei den Analysen werden neben den chemischen und physikalischen Parametern und den Schwermetallen auch zahlreiche organische Schadstoffe erfasst (siehe Tabelle 24 im Anhang).

Abbildungen 16 und 17 geben die Konzentrationen von MCB und 1,2-DCB im Grundwasser von 2001 bis 2014 wieder. Am Beispiel von MCB wird ersichtlich, dass an den Sanierungsbrunnen 56N1/N3 ein tendenzieller Rückgang der MCB-Konzentrationen seit 2000 zu beobachten ist. Der Sanierungsbrunnen 56N3 zeigt einen Rückgang um ca. 40 % während der Sanierungsbrunnen 56N1 nur einen Rückgang um ca. 20 % aufweist. Die MCB-Konzentrationen an 19N1 zeigen einen tendenziell leichten Anstieg im Grundwasser. Die Grundwassermessstelle 76N1 weist einen Anstieg der MCB-Konzentration im Grundwasser seit dem Jahr 2000 auf. Dieser Anstieg steht im Gegensatz zu den tendenziell eher rückläufigen Konzentrationen an den Sanierungsbrunnen im Untersuchungsgebiet und erreicht Konzentrationen von bis zu 24 mg L^{-1} .

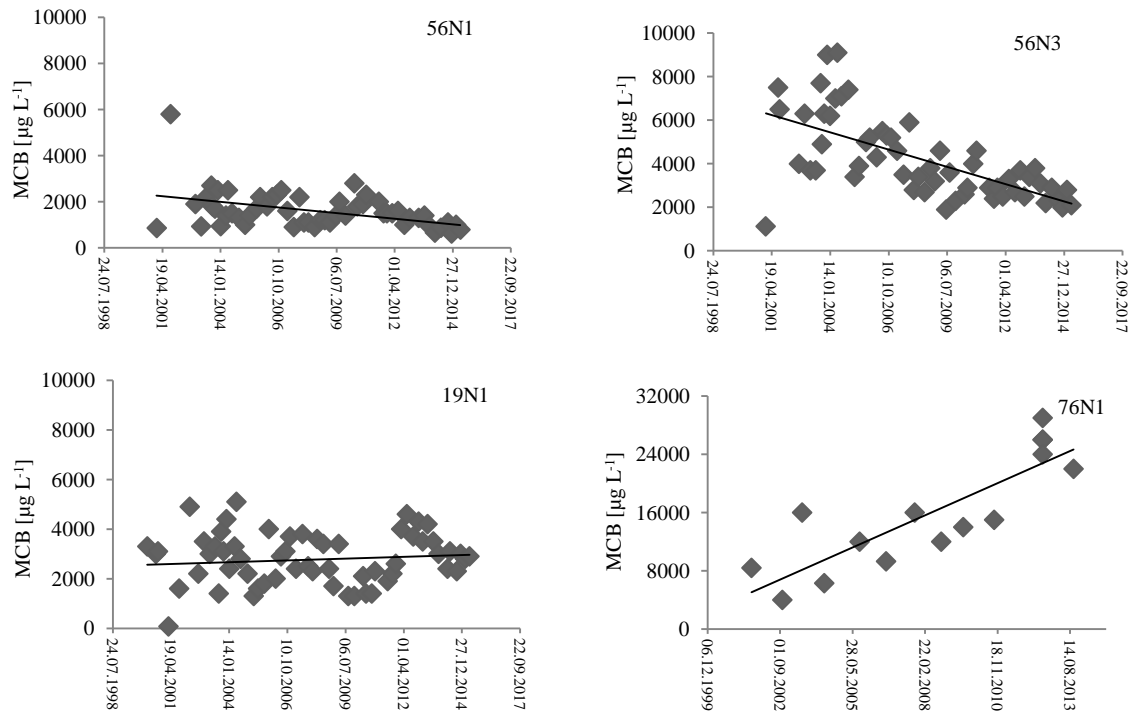


Abbildung 16: Konzentrationen an Monochlorbenzol (MCB) in $\mu\text{g L}^{-1}$ im Grundwasser in den Sanierungsbrunnen 56N1, 56N3, 19N1 und an der GWM 76N1 seit dem Jahr 2000

Das 1,2-DCB zeigt an den drei Sanierungsbrunnen 56 N1/N3 und 19 N1 einen tendenziellen Rückgang der Konzentrationen im Grundwasser. Wie auch beim MCB ist der stärkste Rückgang an 56N3 zu beobachten. Die Belastungen an 56N1 und 19N1 sind leicht fallend. Jedoch zeigt sich auch, wie für MCB, ein Anstieg der Schadstoffbelastung an der GWM 76N1. Auch hier lässt sich ein Anstieg seit 2000 auf das fast Dreifache (von ca. 8.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ auf über 24.000 $\mu\text{g L}^{-1}$) der Belastung mit 1,2-DCB beobachten.

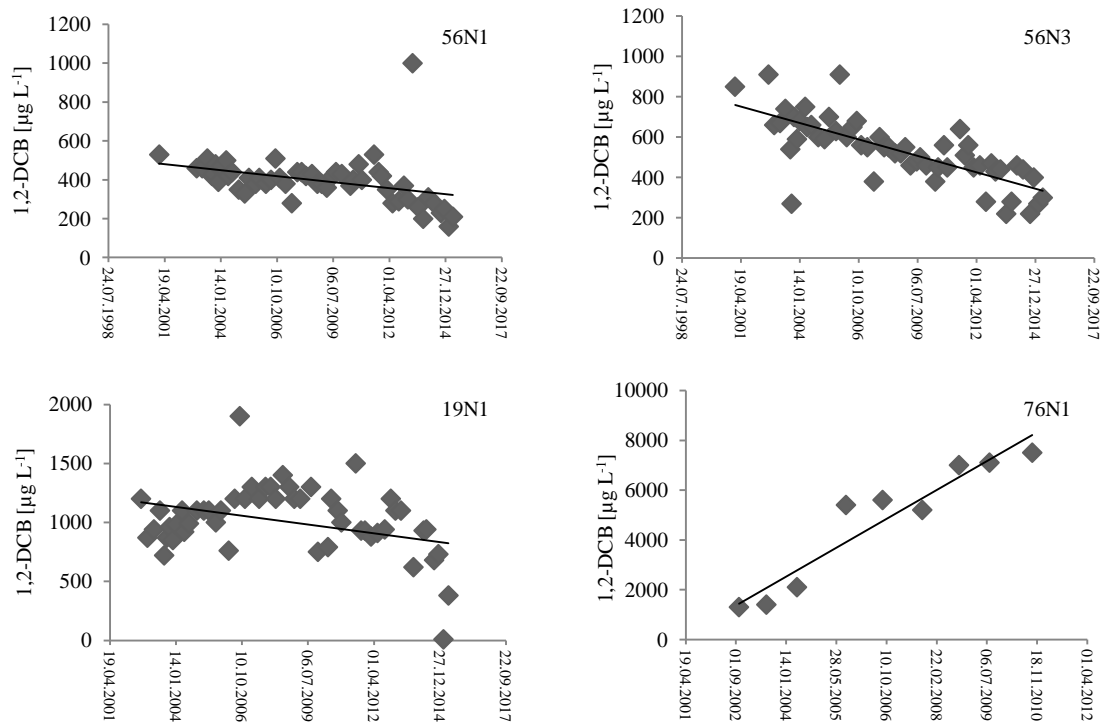


Abbildung 17: Konzentrationen an 1,2-Dichlorbenzol (1,2-DCB) in $\mu\text{g L}^{-1}$ im Grundwasser in den Sanierungsbrunnen 56N1, 56N3, 19N1 und an der GWM 76N1 seit dem Jahr 2000

Die jährlichen, den Sanierungsbrunnen entnommenen Grundwassermengen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Die im Zuge des Sanierungsverfahrens entnommenen jährlichen Grundwassermengen in $\text{m}^3 \text{a}^{-1}$ für die Sanierungsbrunnen 19MN1, 56N1 und 56N3 von 2000-2014

Jahr	56N1 [$\text{m}^3 \text{a}^{-1}$]	56N3 [$\text{m}^3 \text{a}^{-1}$]	19N1 [$\text{m}^3 \text{a}^{-1}$]
2000			
2001	43.500	60.400	69.500
2002	152.000	118.000	132.000
2003	152.000	117.700	132.700
2004	121.500	98.700	97.800
2005	94.800	143.500	58.500
2006	99.000	124.200	76.600
2007	78.200	120.000	75.900
2008	89.000	76.100	69.900
2009	73.000	51.300	68.100
2010	95.000	138.000	72.000
2011	109.200	129.300	73.000
2012	125.300	187.000	84.900
2013	116.900	156.500	82.700
2014	122.400	177.000	84.000

Aus den jährlichen Gesamtfördermengen der Sanierungsbrunnen (Tabelle 10) und den Jahresdurchschnittskonzentrationen² der einzelnen Schadstoffe errechneten sich die jährlichen Chlorbenzolfrachten in Tabelle 11.

Tabelle 11: Geförderte Chlorbenzol-Frachten aus den Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1/N3 von 2002-2014

Jahr	56N1 [kg a⁻¹]	56N3 [kg a⁻¹]	19N1 [kg a⁻¹]	Gesamt [kg a⁻¹]
2002	394	765	583	1742
2003	402	807	621	1830
2004	266	837	475	1578
2005	206	793	214	1213
2006	284	760	365	1410
2007	161	635	364	1161
2008	156	319	334	809
2009	158	202	248	608
2010	280	599	236	1115
2011	274	481	289	1043
2012	239	701	514	1454
2013	244	589	442	1276
2014	154	527	351	1032
Summe	3218	8015	5036	16271

Die Chlorbenzolfrachten lassen im Verlauf der Jahre von 2002-2014 einen leichten Rückgang in den einzelnen Sanierungsbrunnen vermuten (siehe Abb. 18). Am Brunnen 19N1 kam es über die Jahre 2005-2011 zu einem stärkeren Rückgang der geförderten Jahresfrachten auf bis zu unter 220 kg Chlorbenzolen. Ab dem Jahr 2012 kam es wieder zu einem Anstieg der Chlorbenzolfrachten, dieser erreichte aber nicht die Frachten der Jahre 2002/03. Die Frachtenbilanzierung für Chlorbenzole an 56N3 zeigt einen ähnlichen Verlauf mit einem starken Einbruch in 2008/09. Die in den Jahren 2008/09 an allen drei Sanierungsbrunnen beobachteten geringeren Frachten stehen in Zusammenhang mit dem Einbruch der jährlichen Fördermengen der Brunnen in diesen Jahren.

² Jahresdurchschnittskonzentrationen der Chlorbenzole ergeben sich aus den Mittelwerten von bis zu vier jährlichen Grundwasserbeprobungen. Tabelle 26 im Anhang jährlichen gemessenen Konzentrationen der Chlorbenzole im Grundwasser.

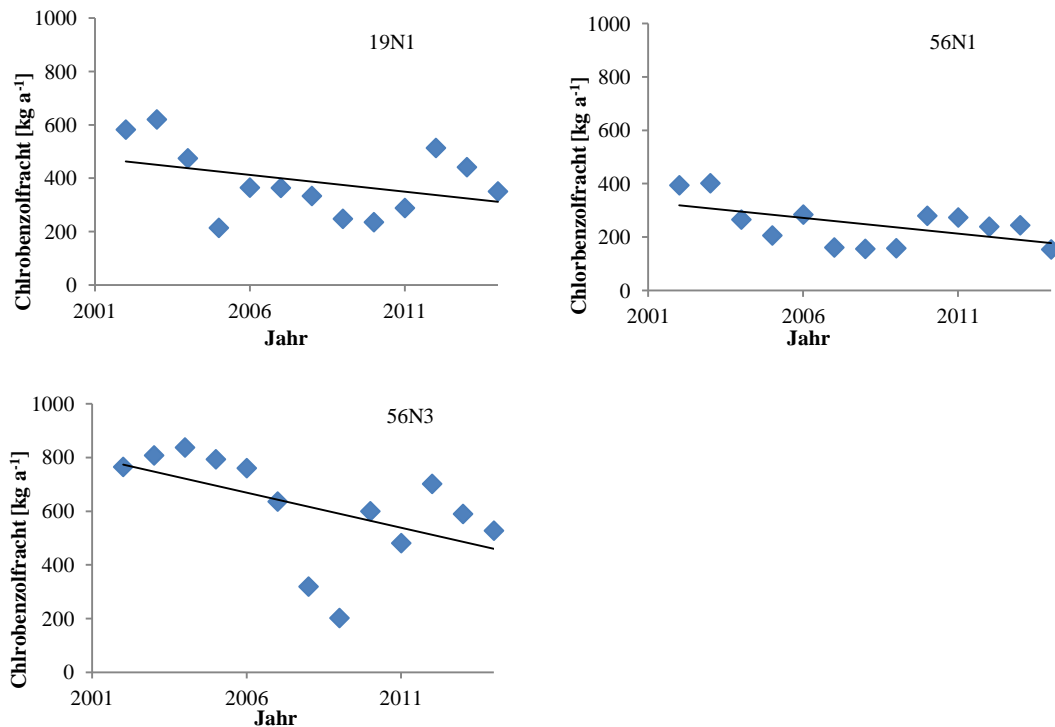


Abbildung 18: Jährlich geförderte Frachten [kg a⁻¹] an Chlorbenzolen (MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB) aus den Sanierungsbrunnen 19N1, 56N1 und 56N3

Die jährlich geförderten Chlorbenzolfrachten aus den Sanierungsbrunnen im Untersuchungsgebiet weisen auf einen Rückgang der Belastung im Boden und Grundwasserleiter hin. Sowohl die gemessenen Konzentrationen im Grundwasser, als auch die jährlich geförderten Frachten aus dem Grundwasser sind im Verlauf von 2002-2014 rückläufig. Da es in einigen Jahren zu starken Schwankungen der Fördermengen der Sanierungsbrunnen kam, wird der Zusammenhang zwischen Grundwasserfördermenge und Konzentration der Schadstoffe im Grundwasser in Abbildung 19 dargestellt.

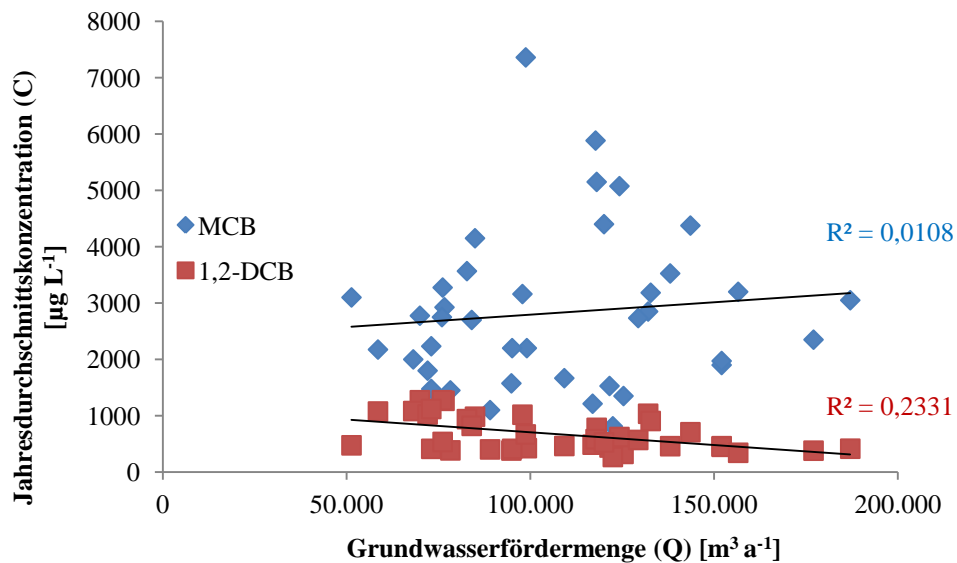


Abbildung 19: Zusammenhang zwischen Grundwasserfördermenge [m³ a⁻¹] und Konzentration von MCB und 1,2-DCB im Grundwasser [µg L⁻¹]

Daraus folgt, dass es keinen signifikanten Zusammenhang zwischen den Jahresdurchschnittskonzentrationen der Chlorbenzole und den jährlichen Grundwasserfördermengen gibt. 23 % der Konzentrationsänderungen bei 1,2-DCB im Grundwasser korrelieren mit einer Änderung in der Grundwasserfördermenge. Für MCB trifft dies bei sogar nur zu einem Prozent zu.

4.1.1.1 Historische Recherche

Die historische Recherche wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurden Werkskarten des IPH seit 1914 ausgewertet, um aus der Gebäudenutzung auf mögliche punktuelle Eintragsherde zu schließen. Dabei wurden die Gebäude in und um die Einzugsbereiche der Brunnen 56N1 und 19N1 betrachtet. Auf diese Weise konnten Abrisse, Erweiterungen oder Neubauten von Gebäuden nachvollzogen werden. Werkskarten vor 1914 konnten nicht für die Auswertung verwendet werden, da die Nutzung der Gebäude auf diesen nicht vermerkt war.

Abbildung 20 zeigt einen Kartenausschnitt aus dem Untersuchungsgebiet mit den aktuellen Gebäuden. Relevante vorangegangene Nutzungen sind auf der Karte markiert. Im nördlichen Bereich bei Gebäude C738 wurden über Jahrzehnte Anthralanfarben und Küpenfarben produziert. Bei der Produktion von Küpenfarben wurde Chlorbenzol im hohen Maße als

Lösemittel genutzt. Eine Belastung des Untergrundes in diesem Bereich mit Chlorbenzolen ist auf Grund der vorangegangenen Nutzung naheliegend.

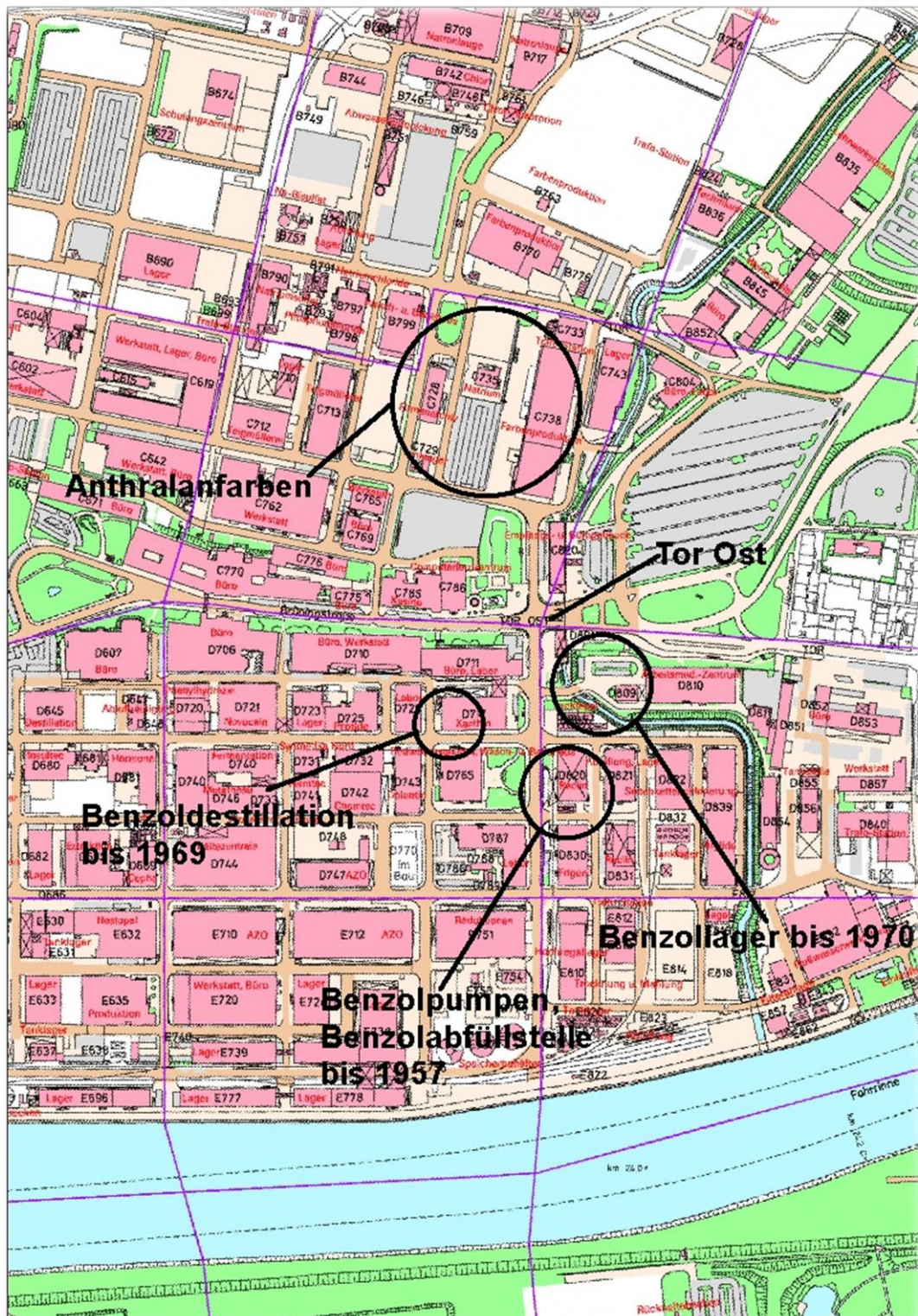


Abbildung 20: Werkskarte von 2003 Auf der Werkskarte sind Gebiete markiert, in denen in der Vergangenheit Nutzungen stattfanden, welche auf eine heutige Belastung des Untergrundes hinweisen können

Die Bereiche um das ehemalige Benzollager, der Benzoldestillation und der Benzolpumpen lassen eine Belastung des Untergrundes mit Benzolen vermuten. Chlorbenzole sind auf Grund der ehemaligen Nutzung in diesen Bereichen jedoch nicht zu erwarten.

Die Betriebsbücher aus den Archiven der ehemaligen Hoechst AG zeigen nur eine lückenhafte Darstellung der Produktion um 1900. Chlorbenzole, im besonderen Monochlorbenzol, sollen um die Jahrhundertwende in hohem Maße produziert und weiterverarbeitet worden sein (Brans, 2008).

In den „Betriebsbüchern zum Jahresbedarf an Chemikalien“ wird Monochlorbenzol als einziges Chlorbenzol erst ab 1922 mit einem Jahresbedarf von ca. 500 Mg aufgelistet. Davon fielen 470 Mg auf die Nitrochlorbenzolproduktion und 12 Mg auf die Produktion von Bromindigo. Im Jahr 1924 stieg der Jahresbedarf an Monochlorbenzol um das Doppelte auf ca. 1.000 Mg. Auch hier wurden 900 Mg für die Produktion von Nitrochlorbenzol verwendet und ca. 75 Mg in Versuchsräumen verwendet. Im Jahr 1926 wird nur noch ein angenommener Jahresbedarf von 150 Mg für die Produktion von Küpenfarben und 15 Mg für Versuchsräume aufgelistet. Das in den Versuchsräumen verwendete Chlorbenzol (90 Mg in 2 Jahren) kann zu einem hohen Teil als Abfall angefallen sein, da es mit großer Wahrscheinlichkeit für Forschung & Entwicklung genutzt wurde (Jahresberichte 1887-1924).

In den „Verwaltungsberichten“ wird Chlorbenzol erstmals 1901 mit einer Jahresproduktion von 15 Mg Chlorbenzol aus 15 Mg Benzol erwähnt. Die nächsten verfügbaren Aufzeichnungen weisen die Produktionsmenge von Chlorbenzolen für 1913 mit 369 Mg, für 1915 mit 779 Mg und für 1917 mit 505 Mg aus. Im Verwaltungsbericht von 1915 wurden sogar Produktionsmengen von 1.400 Mg Chlorbenzol für das Jahr 1916 prognostiziert (Verwaltungsberichte 1901, 1913, 1915). Für das Jahr 1916 konnten keine Aufzeichnungen gefunden werden.

Tabelle 12: Jahresproduktion an Monochlorbenzol in Mg a⁻¹

Jahr	Produktionsmenge [Mg a⁻¹]
1901	15
1913	369
1915	779
1917	505
1922	500
1924	1.000

Aus den Produktionsmengen der einzelnen Jahre wurde ein Jahresmittelwert von 528 Mg über 30 Jahre angenommen. Das würde eine Gesamtmenge von 15.840 Mg produziertes MCB in der Zeit von 1901 bis 1930 bedeuten. Bei der Produktion von MCB fallen ca. 10 % Nebenprodukte, hauptsächlich Dichlorbenzole an (vgl. Verwaltungsbericht 1913). Für den Zeitraum von 30 Jahren wäre das eine Menge von ca. 1.580 Mg Dichlorbenzole.

Es konnten keine durchgängigen Aufzeichnungen zur Produktion oder zum Verbrauch von Monochlorbenzol gefunden werden. Bei der Recherche musste daher auf vereinzelte Verwaltungsberichte zurückgegriffen werden. So wurde Monochlorbenzol bspw. 1915 als Zwischenprodukt für die Herstellung von Trinitroanisol verwendet. Für die bei der Chlorbenzolherstellung anfallenden Dichlorbenzole fand sich bis 1918 keine Verwendung. o-Dichlorbenzole wurden aufgespeichert und sollten nach Kriegsende Verwendung als Lösemittel finden (Verwaltungsbericht 1915). Weitere Angaben zur letztendlichen Verwendung konnten nicht gefunden werden.

Eine offene Frage bleibt auch, wie in der Vergangenheit mit Produktionsrückständen umgegangen wurde. In den Verwaltungsberichten von 1916 wurde o- und p-DCB als Nebenprodukt bei der Monochlorbenzolherstellung, ohne Verwendungszweck, erwähnt. Weiterhin wird o-DCB als „lästiges und nutzloses Zwischenprodukt“ bei der Chlorbenzolherstellung (Verwaltungsbericht 1913).

4.1.1.2 Hydrogeologische Bedingungen im Untersuchungsgebiet

Der Untergrund des IPH wird durch 5 Grundwasserleiter gegliedert, welche teils nur eine lokale Verbreitung haben. Während das Miozän im gesamten Gelände verbreitet ist, keilen mancherorts einige pliozänen Grundwasserleiter aus. Grund dafür sind staffelartige Verwerfungen, entlang derer das Areal südlich des mittleren Nordwerks abgesunken ist. Am Nordrand des IPH lagern Terrassensedimente des Pleistozäns direkt denen des Miozäns auf (BGU, 2003).

Unter einer künstlichen Auffüllung, die nahezu flächendeckend verbreitet ist, folgen zunächst die Niederterrassensande und Kiese des Mains. Dort befindet sich der oberste pleistozäne Grundwasserleiter (GWL1). Die folgenden pliozänen Grundwasserleiter werden in drei einzelne Grundwasserleiter differenziert (GWL2.1, GWL2.2, GWL2.3). Letztlich folgt der Grundwasserleiter aus dem Miozän, welcher obwohl ein vielfacher hydraulischer Kontakt

zum pliozänen Grundwasserleiter existiert, als eigenständiger Grundwasserleiter dargestellt wird (BGU, 2003). Die folgende Abbildung soll helfen die geologischen Bedingungen im Untergrund des IPH nachzuvollziehen.

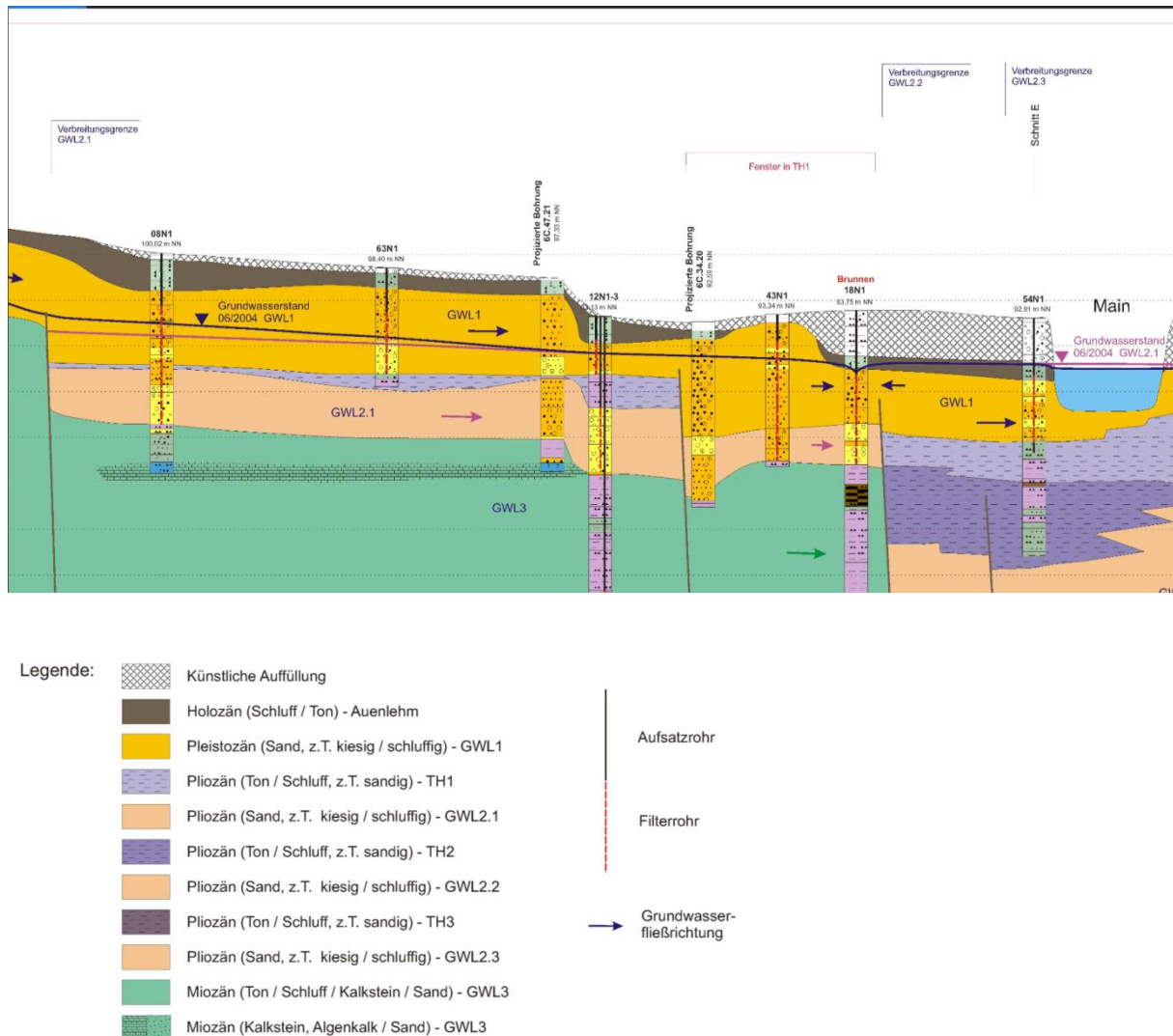


Abbildung 21: Exemplarischer Hydrogeologischer Schnitt des Untergrundes des IPH

Infolge hydrogeologischer Fenster bestehen Wechselbeziehungen zwischen den Grundwasserleitern. Besondere Relevanz besteht zwischen dem GWL1 und GWL2.1, die lokal zu einem Einfluss der oberflächennah ausgebauten Sanierungsbrunnen auf den darunter liegenden Grundwasserleiter führen können. In den östlichen Bereichen des Industrieparks überwiegt eine geringe oder fehlende hydraulische Trennung zum GWL1, so dass sich die Potentiale annähern und verstärkte wechselseitige Grundwasserübertritte zwischen GWL1 und GWL2.1 möglich sind. Streckenweise findet ein hydraulischer Kontakt zwischen dem

Main und dem GWL2.1 statt. Das Einzugsgebiet des GWL2.1 endet am Südwestrand des IPH. Die Potentiale des GWL2.3 unterscheiden sich nur geringfügig von denen des GWL2.2 (meistens weniger als 10 cm) (BGU, 2010).

Die Potentiale des Kluftgrundwasserleiters im GWL3 sind gespannt und liegen meist höher als die Potentiale der überlagernden Porengrundwasserleiter des GWL2. Aufgrund des verstärkten Zustroms von Norden ist der Tiefpunkt der Druckwasseroberfläche meist südlich des Mains angesiedelt, wo sich parallel zum Main nach Südwesten gerichtete Strömungsrichtungen einstellen dürften. Im Norden stellen sich teils deutliche Potentialdifferenzen zwischen dem miozänen GWL3 zu den angrenzenden bzw. überlagernden pliozänen Grundwasserleitern ein. Dabei nimmt der Druck in den tieferen Lagen teilweise noch zu (BGU, 2010).

Um die belasteten Grundwässer am Übertritt in den Main zu hindern, werden seit 1996 mittlerweile 34 Abschöpfbrunnen betrieben. Ziel der Brunnengalerien ist es, im Südteil des IPH nach Norden bzw. das vom Nordteil des IPH nach Süden auf den Main zuströmende Grundwasser an einem Übertritt in den Vorfluter zu hindern und somit eine Schadstoffverlagerung zu unterbinden. Das geförderte Grundwasser wird über die Schwachlaststufe der Abwasserreinigungsanlage des Industrieparks gereinigt.

Im Untersuchungsgebiet, dem Einzugsbereich der Brunnen 56N1/N3 werden die höchsten standardisierten Schadstoff-Frachten gefördert (BGU, 2010). Die Brunnen befinden sich im Nordosten des Geländes zwischen den Gebäuden E779 und E758 und sind in einer Tiefe von 5-23 m und 30-42 m verfiltert. Das Einzugsgebiet der Brunnen ist nach Nordwesten ausgerichtet (siehe Abb. 22).

Der Brunnen 56N1 ist in dem ersten Grundwasserleiter verfiltert, hat jedoch auch einen Einfluss auf den GWL2.1. Zwischen den Teileinzugsgebieten im nördlichen Industriepark zeigen sich schmale Lücken im GWL1 (BGU, 2010).

Der Brunnen 56N3 ist in den GWL2.2, dem dritten Grundwasserleiter, verfiltert. Es findet örtlich auch eine Entnahme aus dem GWL2.1 statt. Je nach Wasserstand und Förderrate können die Brunnen auch einen variablen Anteil an Mainuferfiltrat fördern (BGU, 2010).

Der vierte Grundwasserleiter (GWL2.3) ist nur im südlichen Teil des IPH verbreitet und streckenweise am Ufersaum des Nordteils. Im miozänen Grundwasserleiter findet im Einzugsgebiet ebenfalls keine Wasserentnahme statt (BGU, 2010).

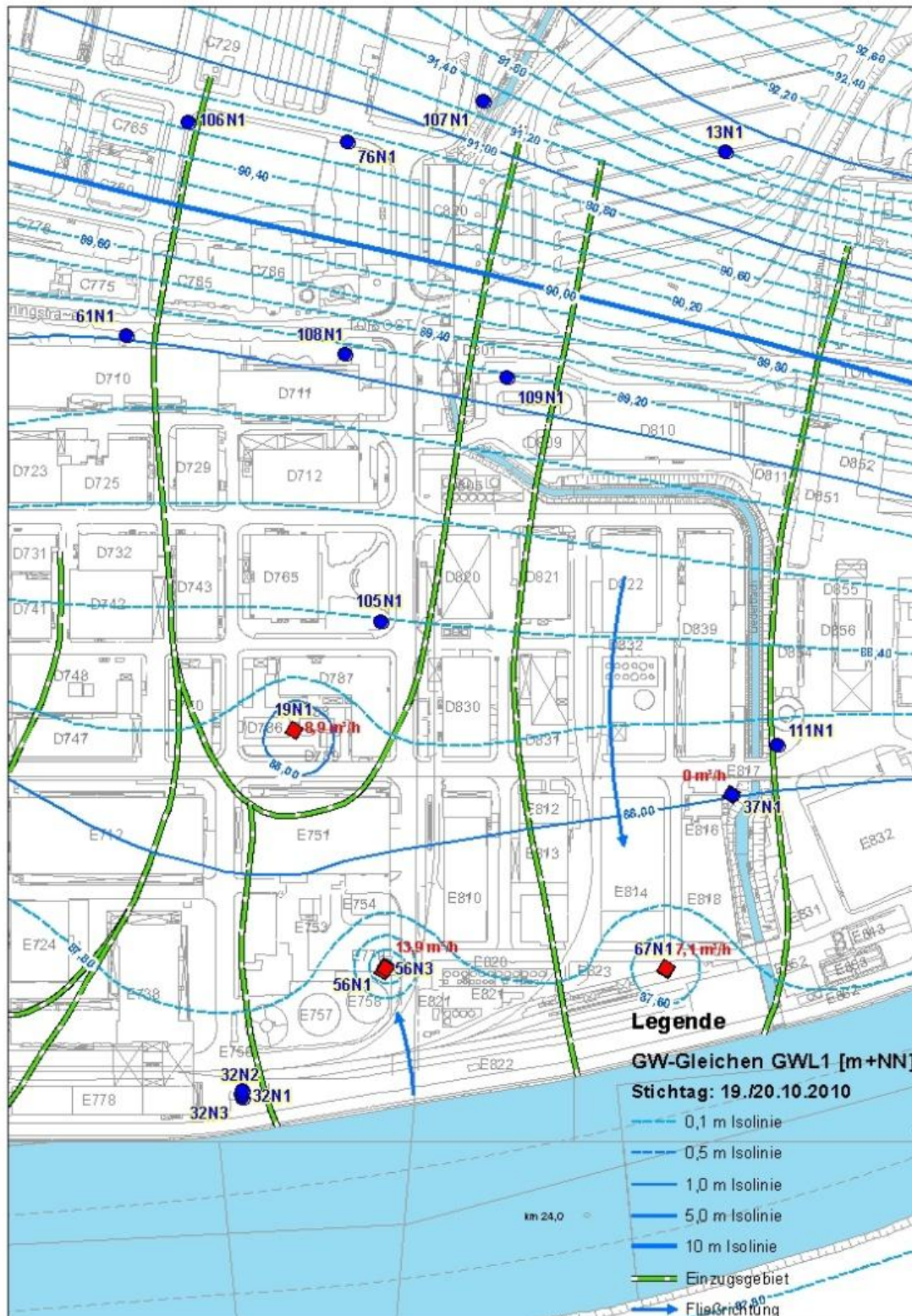


Abbildung 22: Einzugsgebiete der Brunnen 56N1 und 19N1 im GWL1 und die Grundwassermessstellen (Stand 2014)

4.1.2 Bohrkampagne I

Die Bohrkampagne wurde im September/Oktober 2011 an insgesamt 14 Punkten im Einzugsbereich der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1 durchgeführt (siehe Abb. 6). Ziel der Bohrkampagne war eine Untersuchung der einzelnen Bodenschichten auf Schwermetalle und organische Schadstoffe, insbesondere Monochlorbenzol.

Des Weiteren wurden die entnommenen Stauwasserproben und die beim Ausbau zu Grundwassermessstellen anfallenden Klarpumpwasserproben untersucht. Die mit Methanol überschichteten Proben wurden auf BTEX und LHKW untersucht.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bohrkampagne I vorgestellt und diskutiert.

4.1.2.1 Stauwasserproben

Stauwasserproben sind die Proben, welche durch das Abschöpfen des obersten Dezimeters unterhalb des Grundwasser-Spiegels aus einer offenen Bohrung gewonnen werden. Die Ergebnisse der Analysen der Stauwasserproben sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Schadstoffbelastung der Stauwasserproben [$\mu\text{g L}^{-1}$] Erhöhte Schadstoffkonzentrationen sind rot hervorgehoben. BTEX, DCB und TCB sind auf Grund der verhältnismäßig geringen Konzentrationen im Grundwasser als Summenparameter angegeben

	Trichlormethan	Tetrachlormethan	Tetrachlorethylen	Σ -BTEX	Chlorbenzol	Σ -DCB	Σ -TCB	Chlortoluole	Anilin
BK 1.1	<2	<2	<2	17	<2	10	<2	<2	<6
BK 1.2	<2	<2	<2	36	110	75	8	<2	7
BK 1.3	<2	<2	<2	40	870	95	30	70	28
BK 1.4	<2	<2	<2	1.315	2.500	135	n.b.	560	75
BK 1.5	<2	<2	<2	10	10	27	n.b.	17	37
BK 1.6	<2	<2	<2	27	5.100	520	n.b.	15	15
BK 1.7	<2	<2	<2	n.b.	32	13	n.b.	<2	<6
BK 1.8	<2	<2	<2	6	810	476	25	<2	360
BK 1.9	59	140	170	70	8.200	292	126	<2	10
BK1.10	<2	<2	<2	n.b.	26	75	5	<2	<6
BK1.11	<2	<2	<2	n.b.	3	<2	n.b.	<2	<6
BK1.12	<2	<2	<2	17	260	38	n.b.	<2	<6
BK1.13	<2	<2	<2	n.b.	16	5	n.b.	<2	10
BK1.14	<2	<2	<2	n.b.	<2	<2	n.b.	<2	<6

An BK1.9 zeigt sich die höchste Konzentration an MCB im Grundwasser von $8.200 \mu\text{g L}^{-1}$. Die gemessenen Konzentrationen an MCB nehmen Richtung Süden entlang der Bohrpunkte BK1.6 ($5.100 \mu\text{g L}^{-1}$), BK1.4 ($2.500 \mu\text{g L}^{-1}$) und BK1.3 ($870 \mu\text{g L}^{-1}$) ab (siehe Abbildung 23). Weiter zeigen sich an BK1.8 und an BK1.12 MCB-Konzentrationen von $810 \mu\text{g L}^{-1}$ und $260 \mu\text{g L}^{-1}$ in den Stauwasserproben. Die jährlichen durchschnittlichen Konzentrationen an MCB in 56N1 betragen $1.900 \mu\text{g L}^{-1}$. Der Sanierungsbrunnen 19N1 zeigt mit $1.600 \mu\text{g L}^{-1}$ MCB geringere durchschnittliche Konzentrationen. Es besteht damit die Möglichkeit, dass eine Schadstofffahne vom Bereich des Bohrpunktes BK1.9 Richtung Süden zieht und sich bis hin zu beiden Sanierungsbrunnen erstreckt.



Abbildung 23: Monochlorbenzol-Konzentrationen ($\mu\text{g L}^{-1}$) der Stauwasserproben im Untersuchungsgebiet

Für den größeren Schadstoffanteil im Stauwasser an BK1.12 sind BTEX mit $1.315 \mu\text{g L}^{-1}$ verantwortlich. Die Ursache der punktuellen Belastung mit BTEX an diesem Ort ist vermutlich die ehemalige Nutzung als Benzollager (vgl. Abbildung 17). Über viele Jahre befanden sich dort ein Benzollager und eine Abfüllstation für Benzol (Brans, 2008). Das Benzol wurde dort in Kesselwägen abgefüllt, wobei es immer wieder zu Kontaminationen in den Boden führen konnte.

Dichlorbenzole können in allen Proben, an denen auch MCB analysiert wurde, gefunden werden. Jedoch liegen die Konzentrationen um den Faktor 10 unterhalb der gemessenen MCB-Konzentrationen im Grundwasser. Alle weiteren gemessenen Schadstoffe mit Konzentrationen $>50 \mu\text{g L}^{-1}$ im Grundwasser sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Neben der Belastung mit Chlorbenzolen und BTEX findet sich auch eine Belastung mit x-Chlormethanen an BK1.9. Zusätzlich finden sich in 8 Wasserproben Anilin und in 4 Wasserproben Chlortoluole im Bereich von wenigen $\mu\text{g L}^{-1}$. Es zeigt sich, dass Monochlorbenzol ca. 78 % der Gesamtschadstoffbelastung im Grundwasser des Untersuchungsgebietes ausmacht (vgl. Tabelle 13). Das Ergebnis ist somit mit den Ergebnissen von Brans (2008) vergleichbar. Auch er zeigte, dass MCB der Hauptschadstoff im Untersuchungsgebiet ist.

4.1.2.2 Klarpumpwasserproben

Die Bohrpunkte BK1.5, BK1.9, BK1.10, BK1.11 und BK1.14 sollten im Anschluss der Bohrkampagne zu Grundwassermessstellen ausgebaut werden. Im Zuge der Baumaßnahme wurde für zwei Stunden Wasser aus den Bohrungen gepumpt. Dieses Klarpumpwasser wurde auf die gleichen Parameter wie die Stauwasserproben untersucht. Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse der Analysen des Klarpumpwassers.

Beim Klarpumpen entsteht ein Trichter im Grundwasser. Befindet sich das Bohrloch direkt in der Schadstofffahne, so wird wahrscheinlich sauberes Grundwasser angesaugt, die Schadstoffkonzentrationen verringern sich. Dementsprechend würden sich die Schadstoffkonzentrationen beim Klarpumpen erhöhen, sollte das Bohrloch neben der Schadstofffahne befinden. Somit kann durch den Vergleich der Daten der Stauwasserproben und der Klarpumpwasserproben unter Umständen ein gezielterer Verlauf der Schadstofffahne bestimmt werden.

An BK1.9 kam es zu einer leichten Verringerung der MCB-Konzentrationen von 8.200 auf 7.200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (vgl. Tabelle 14). Es wurde dementsprechend mehr unbelastetes Grundwasser durch das Pumpen angesogen. Die DCB-Konzentrationen steigen jedoch leicht an. An den vier weiteren Bohrpunkten kommt es beim Klarpumpen zu einem leichten Anstieg der MCB-Konzentrationen im Grundwasser. Sie bewegen sich jedoch auf einem sehr geringen Niveau und lassen keine weiteren Aussagen zum Verlauf der Schadstofffahne zu.

Tabelle 14: Schadstoffbelastung der Grundwasserproben der Bohrpunkte, welche zu Grundwassermessstellen ausgebaut wurden, nach Klarpumpen

Bohrpunkt	MCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	Σ-TCB
	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]	[$\mu\text{g L}^{-1}$]
BK5/ GWM105N1	68	<2	<2	<2	<2
BK9/ GWM106N1	7.200	240	80	44	135
BK10/ GWM107N1	57	36	4,6	6,1	25
BK11/ GWM108N1	13	<2	<2	<2	<2
BK14/ GWM109N1	2,7	<2	<2	<2	<2

4.1.2.3 S4-Eluate

Aus allen entnommenen Bodenproben wurden S4-Eluate nach DIN 38414 hergestellt. Neben den physikalischen Parametern und den Anorganika wurden bei dieser Untersuchung auch die Organika erfasst. Dies sollte einen Überblick über die Schadstoffverteilung von Chloraromaten im Boden geben.

Von 189 untersuchten Boden-Eluaten zeigten nur 2 Proben an BK1.12 erhöhte Chlorbenzol-Konzentrationen von 120-500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ im Boden. Die Belastung ist in Tiefen von 3,4-6,0 m zu finden. Sieben weitere Proben zeigten messbare Konzentrationen von <100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ an Chlorbenzolen (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Schadstoffkonzentrationen im S4-Eluat ausgewählter Bodenproben Erhöhte Konzentrationen sind rot hervorgehoben. Alle weiteren analysierten Bodenproben weisen keine oder nur eine Belastung im Spurenbereich auf und werden hier nicht aufgeführt

	Benzol [µg l ⁻¹]	MCB [µg l ⁻¹]	1,2-DCB [µg l ⁻¹]	1,3-DCB [µg l ⁻¹]	1,4-DCB [µg l ⁻¹]	Σ-TCB [µg l ⁻¹]
BK1.1 12,3 – 13,3	<10	43	<10	<10	<10	<10
BK1.2 24,0 – 27,0	<10	30	<10	<10	<10	<10
BK1.4 10,0 – 11,2	<10	55	70	<10	<10	<10
BK1.8 14,4 – 15,4	<10	74	12	<10	<10	<10
BK1.11 13,1 – 15,0	<10	12	<10	<10	<10	<10
BK1.12 3,4 – 5,7	190	500	110	140	<10	<10
BK1.12 5,7 – 6,0	<10	120	76	100	<10	<10
BK1.13 6,7 – 7,6	<10	36	30	48	<10	<10
BK1.13 8,0 – 11,0	<10	28	15	25	<10	<10

Die gefundenen Schadstoffkonzentrationen im Boden befinden sich ausschließlich im gewachsenen Boden. Ca. 71 % der gesamten nachgewiesenen organischen Schadstoffe liegen an BK1.12 vor.

Die Bodenauffüllungen der untersuchten Bohrpunkte waren frei von organischen Schadstoffen. Vereinzelt konnten einige PAKs nachgewiesen werden. Diese sind für diese Arbeit jedoch nicht von Relevanz und werden hier nicht aufgeführt.

4.1.2.4 Methanolextrakte

Im Verlauf der Bohrkampagne wurden insgesamt 42 mit Methanol überschichtete Bodenproben entnommen und auf BTEX und LHKW analysiert. In vier dieser Proben konnten BTEX nachgewiesen werden (siehe Tabelle 16). LHKW konnten keine bzw. nur in sehr geringen Mengen gefunden werden. Die größte Belastung ist, wie auch bei den S4-Eluaten, an BK1.12 in einer Tiefe von 3,4-4,2 m vorhanden. Mit insgesamt 1.510 mg kg⁻¹ BTEX ist die Belastung jedoch um ein Vielfaches höher, verglichen mit der bestimmten Konzentration im S4-Eluat. Die sehr hohe Belastung lässt sich, wie auch schon bei der Erläuterung der Stauwasserproben, durch die historische Nutzung des Gebietes als Benzolabfüllstation erklären.

Tabelle 16: BTEX-Belastung der mit Methanol überschichteten Proben Es werden nur die vier Bodenproben angegeben, welche eine Belastung an BTEX aufgezeigt haben

Schadstoff [mg kg ⁻¹ TS]	BK1.4 9,5-10,0 m	BK1.12 3,4-4,2 m	BK1.12 5,0-5,7 m	BK1.14 4,0-4,2 m
Benzol	60	31	11	< 0,05
Toluol	0,19	110	11	< 0,05
o-Xylol	0,34	220	10	11
m-Xylol	0,085	700	43	56
p-Xylol	0,32	290	22	20
Ethylbenzol	0,3	190	12	19

Auf Grund der geringen Schadstoffkonzentrationen an Chlorbenzol in den wässrigen Eluaten der Bodenproben wurden nachträglich weitere Methanolextrakte an auffälligen Proben angefertigt und analysiert. Dafür wurden die eingefrorenen Rückstellproben genutzt.

Die entnommenen Bodenproben aus der grundwasserführenden Schicht an GWM106N1 wurden wegen der hohen Belastung in der Stauwasserprobe nochmals auf Chlorbenzole untersucht. Die Methanol-Extrakte zeigten jedoch ebenfalls keine Schadstoffbelastung mit Chlorbenzolen. Dementsprechend handelt es sich um eine Belastung aus dem nord-östlichen Bereich der Bohrung. Die Schadstoffe fließen demnach mit dem Grundwasser durch das Gebiet der Messstelle, sorbieren jedoch nicht an dem Bodenmaterial.

Zusätzlich wurden die Bodenproben, welche im Bereich des ehemaligen Benzollagers entnommen wurden und geringe Konzentrationen an Chlorbenzolen im Eluat zeigten, mit Methanol extrahiert. In den wässrigen S4-Eluaten aus dem BK1.12 wurde in einer Tiefe von 3,4-6,0 m insgesamt 1.130 µg kg⁻¹ Monochlorbenzol extrahiert. Aus denselben Proben wurde durch eine Lösemittelextraktion mit Methanol 44 % mehr, in Summe 1.626 µg kg⁻¹ Monochlorbenzol, extrahiert.

4.1.2 Gesamtbetrachtung der Ergebnisse

Die Untersuchungen der Grundwasserproben zeigen im Bereich der Grundwassermessstellen 106N1 und 76N1 die höchsten MCB-Konzentrationen mit 8.200 µg L⁻¹ und 15.000 µg L⁻¹⁽³⁾. BK1.8, welcher zwischen den beiden Grundwassermessstellen liegt, zeigt in der Stauwasserprobe nur eine Konzentration von 810 µg L⁻¹ MCB. Richtung Süden nehmen die

³ Mittelwert aus Grundwasseruntersuchungen der Jahre 2003-2012

Konzentrationen in den Stauwasserproben ab [BK1.6 ($5100 \mu\text{g L}^{-1}$), BK1.4 ($2500 \mu\text{g L}^{-1}$), BK1.3 ($870 \mu\text{g L}^{-1}$), BK1.1 ($150 \mu\text{g L}^{-1}$)] (siehe Abbildung 23).

Die Untersuchungen der Bodeneluat zeigen eine nur sehr geringe Belastung des Bodens mit den untersuchten Schadstoffen auf. Keiner der Bohrkern zeigte eine Belastung der untersuchten Auffüllungen im Untersuchungsgebiet mit organischen Schadstoffen; weder die Bodeneluat, noch die mit Methanol überschichteten Proben. Auch die Auswertung der Bodeneluat des gewachsenen Bodens im gesättigten und im ungesättigten Bereich des GWL1 zeigt eine nur sehr geringe Belastung im Untersuchungsgebiet. Selbst Bohrpunkte mit sehr hohen Grundwasserbelastungen, wie BK1.9 mit $8.200 \mu\text{g L}^{-1}$ MCB, weisen keine Belastungen des Bodens der grundwasserleitenden Schicht im Bodeneluat auf. Diese Bodenproben wurden ebenso mit Methanol extrahiert, um eventuelle Chlorbenzolbelastungen aus dem Bodenkörper zu lösen, jedoch kann auch in den Methanolextrakten kein Chlorbenzol nachgewiesen werden. Die grundwasserführende Schicht an BK1.9 besteht hauptsächlich aus kiesig-sandigem Material ohne große Sorptionskapazität, weshalb dort keine größeren Mengen sorbierter Chlorbenzole zu vermuten sind. Jedoch konnte auch in den wenigen schluffig-sandigen Bereichen kein sorbiertes Chlorbenzol an Bodenpartikeln nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Bodeneluat der Rammkernbohrungen weisen eine nur sehr geringe Belastung der Proben im Untersuchungsgebiet auf. Die Auffüllung an den untersuchten Punkten zeigt keine Schadstoffbelastung. Erst in den vom Grundwasser beeinflussten Bodenschichten konnten stellenweise Schadstoffe im Boden nachgewiesen werden. Die zu Beginn aufgestellte Vermutung, die Verschmutzung im Untergrund könne durch eine Belastung der Auffüllung des Geländes stammen, kann durch die vorliegenden Ergebnisse vorerst nicht bestätigt werden. Jedoch sollte sie auch nicht außer Acht gelassen werden, da bei der Bohrkampagne nur kleine punktuelle Beprobungen des Geländes stattfanden und die mittlerweile versiegelten Flächen zudem nicht untersucht werden können. Eine Belastung in unmittelbarer Nähe eines Bohrpunktes konnte natürlich nicht erfasst werden und ist prinzipiell möglich.

Die Betrachtung der Schadstoffbelastung des Grundwassers mit Chlorbenzolen lässt einen Hotspot nördlich der Messstelle 76N1 vermuten. Abbildung 24 zeigt den angenommenen Verlauf der Monochlorbenzol-Schadstofffahne. Die Schadstofffahne verläuft schmaler werdend in Richtung der Sanierungsbrunnen 56N1 und 19N1. Sie lässt ihren Ursprung in dem kleinen Areal nördlich bis nordwestlich der Messstellen 106N1 und 76N1 vermuten.

Der eingezeichnete Verlauf kann so angenommen werden, da die Sanierungsbrunnen das Grundwasser im Einzugsbereich hydraulisch anziehen. Zusätzlich kann durch Bezugspunkte - wie vorhandene Grundwassermessstellen und Analysen der Grundwasserproben aus der Bohrkampagne - eine Grenze der Schadstofffahne bestimmt werden.

Spätere Schadstoffmessungen an GWM 106N1 (BK1.9) zeigten keine Belastungen mehr mit Chlorbenzolen. Somit würde der angenommene Verlauf einer zweiten Schadstofffahne in Richtung 19N1 wegfallen. Es würde dann eine Auftrennung der Schadstofffahne, ausgehend von der GWM 76N1, zu den Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1 geben. Die Vermutung einer Schadquelle nördlich der Messstelle 106N1 bleibt jedoch bestehen.

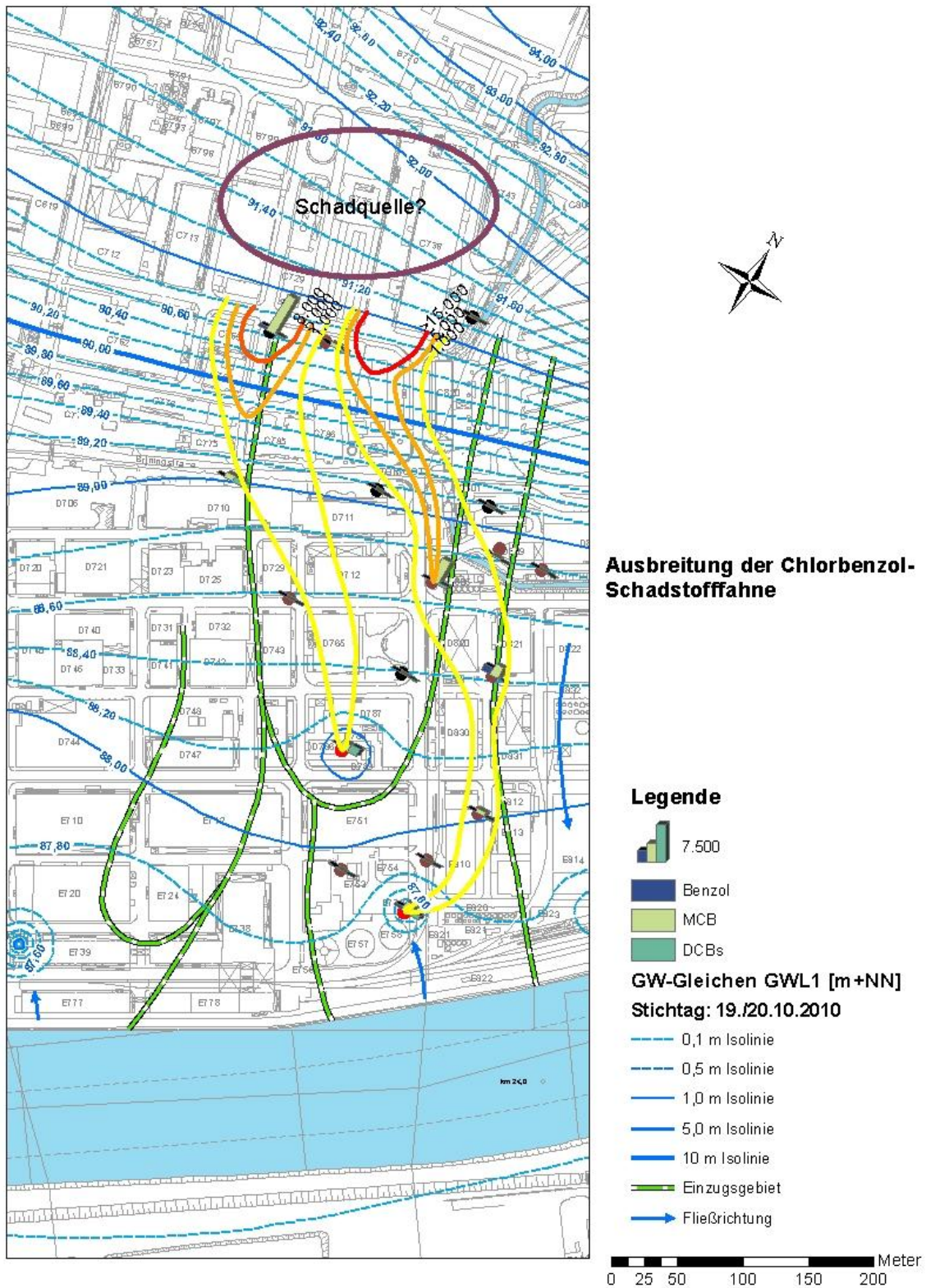


Abbildung 24: Angenommene Ausbreitung der MCB-Fahne nach Auswertung der Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen aller Grundwassermessstellen und Brunnen im nordöstlichen Bereich des IPH

4.1.3 Lokalisierung der Schadstoffquelle durch Pumpversuche und tiefenorientierte Grundwasserbeprobungen

Um einen genaueren Überblick über den Herkunftsort der Schadstoffquelle zu erlangen, wurden Pumpversuche und tiefenorientierte Grundwasser-Probennahmen durchgeführt. Die Ergebnisse sind folgend dargestellt.

Die Grundwasserproben der GWM 76N1 weisen sowohl bei den Passivsammlern, als auch bei den tiefenorientierten Schöpfprobenahmen sehr hohe Konzentrationen an Monochlorbenzol von 24.000-29.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ in allen Tiefen auf. Alle weiteren beprobten Grundwassermessstellen zeigen keine auffälligen Monochlorbenzol-Konzentrationen im Grundwasser im Verlauf der tiefenorientierten Probenahmen.

Tabelle 17: Grundwasserbeprobung mit Passivsammlern (PDB-Sammlern) und tiefenorientierten Probennehmern

GWM	GW-Stand [m]	Entnahmetiefen Schöpfgerät [m]	PDB-Sammler [m]	MCB-Spanne [$\mu\text{g L}^{-1}$]
105N1 (BK1.5)	5,79	7	12	<20
		10		<20
		13		<20
106N1 (BK1.9)	8,45	9	9	<20
		10	10	<20
		11	11	<20
107N1 (BK1.10)	5,15	6	7	<20
		9	10,5	<20
		11		<20
108N1 (BK1.11)	5,44	7	13	<20
		10		<20
		14		<20
76N1	7,01	7,5	7,5	24.000- 28.000
		8,5	8,5	24.000- 28.000
		9,5	9,5	24.000- 28.000
		10,5	10,5	24.000- 28.000

Um gezieltere Aussagen zum Verlauf der Schadstofffahne geben zu können, wurden an den GWM 106N1, 107N1 und 76N1 Pumpversuche durchgeführt. Es wird vermutet, dass sich die GWM 76N1, mit durchschnittlichen Monochlorbenzolkonzentrationen im Grundwasser von

15.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (bei aktuellen Messungen sogar bis 29.000 $\mu\text{g L}^{-1}$), im oder am Zustrom der Schadstofffahne befindet. Die Messstellen 106N1 und 107N1 wurden am äußeren Rand der Schadstofffahne vermutet. Durch die Pumpversuche sollte eine genauere Lokalisierung der Schadstofffahne gewährleistet werden.

Wegen der sehr schlechten Durchlässigkeit der Brunnen mit Förderraten von $<1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ mussten die Versuche jedoch nach 2 Tagen abgebrochen werden. Die schlechten Förderraten, welche durch eine sehr schlechte Wasserdurchlässigkeit des Untergrundes begründet ist, weist auf Besonderheiten im Untergrund hin. Diese sollten nach Vorlage dieser Ergebnisse weiter untersucht werden, um einen weiteren Pumpversuch zu ermöglichen. Dieser könnte wichtige Erkenntnisse zum genaueren Herkunftsort der Schadstofffahne geben.

4.1.3 Bohrkampagne II (2013)

Die Bohrkampagne wurde nach Auswertung der Ergebnisse der Bohrkampagne 2011 und der Beprobung der Grundwassermessstellen im Einzugsbereich der Brunnen 56N1 und 19N1 geplant. Abbildung 25 zeigt die gewählten Bohrpunkte im Zentrum der vermuteten Schadstoffquelle um C735 und die vorhandenen, umliegenden Messstellen.

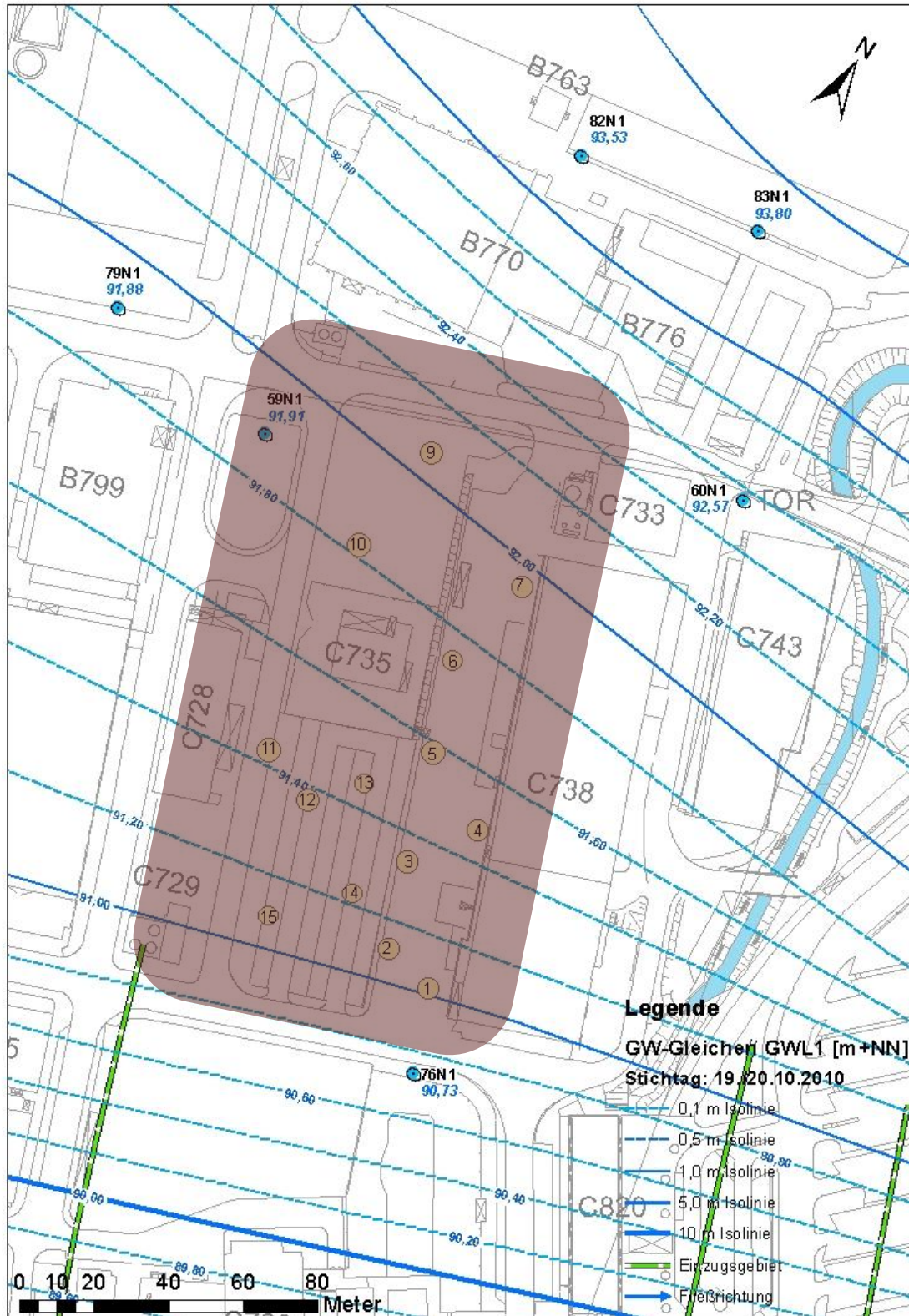


Abbildung 25: Geplante Bohrpunkte für Rammkernbohrungen im Untersuchungsgebiet (rot) für die Bohrkampagne II

Die 5 eingezeichneten Messstellen im nördlichen Bereich des Untersuchungsgebietes (82N1, 83N1, 79N1, 59N1 und 60N1) zeigten bei den Beprobungen der letzten 10 Jahre keinerlei Schadstoffbelastungen mit Chlorbenzolen oder BTEX. Die südlich gelegene Messstelle 76N1 weist jedoch eine sehr hohe Belastung mit Chlorbenzolen auf. Eine Betrachtung der Grundwasser-Gleichen des GWL1 lässt eine Schadstoffanlieferung aus Norden zur GWM 76N1 vermuten. Da auch die neben dem Gebäude C738 liegende Messstelle 107N1 keinerlei Schadstoffbelastungen im Grundwasser aufweist, kann auch eine Verschmutzung im Bereich des Gebäudes C738 und/oder auf dem angrenzenden Parkplatz vermutet werden. Der Schwerpunkt wurde dabei auf eine Beprobung des Untergrundes des Parkplatzes südlich des Gebäudes C735 und auf die Durchfahrt des Gebäudes C738 gelegt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Bohrkampagne II vorgestellt.

4.1.3.1 Stauwasserproben

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Grundwasserproben sind in Tabelle 18 dargestellt. Es zeigt sich, dass 1,2-DCB den Haupt-Schadstoff im Untersuchungsgebiet darstellt. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine gleichmäßige Verschmutzung im Untersuchungsgebiet, sondern um einen Hotspot an BK2.4, wo 56 mg L^{-1} 1,2-DCB (ca. 68 % des gesamten o-DCB im GW des UGs) im Grundwasser festgestellt werden konnte. Weiter konnte o-DCB an BK2.1, ca. 50 m südlich von BK2.4 mit einer Konzentration von $6,8 \text{ mg L}^{-1}$ und an BK2.15 mit 11 mg L^{-1} im Grundwasser nachgewiesen werden.

Tabelle 18: Belastung des Grundwassers mit Chlorbenzolen an den verschiedenen Bohrpunkten Konzentrationen $>1 \text{ mg L}^{-1}$ in rot

	BK 2.1	BK 2.2	BK 2.3	BK 2.4	BK 2.5	BK 2.6	BK 2.7	BK 2.9	BK 2.11	BK 2.12	BK 2.13	BK 2.14	BK 2.15
MCB [mg L^{-1}]	5,5	0,26	0,71	5,3	1,9	2	0,35	<0,1	8,5	4,3	8,1	0,59	0,42
1,2-DCB [mg L^{-1}]	6,8	0,25	0,81	56	0,86	4,3	0,12	<0,1	<0,1	0,61	0,39	1,4	11
1,3-DCB [mg L^{-1}]	1,2	<0,1	0,12	11	0,61	1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,22	0,18	1,1
1,4-DCB [mg L^{-1}]	0,13	<0,1	<0,1	2,9	1,1	0,33	<0,1	<0,1	<0,1	0,81	0,93	<0,1	0,19
1,2,3-TCB [mg L^{-1}]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,68	0,46	<0,1	0,22
1,2,4-TCB [mg L^{-1}]	0,17	<0,1	<0,1	0,25	0,19	<0,1	<0,1	<0,1	0,22	2,1	1,5	0,1	1,1
1,3,5-TCB [mg L^{-1}]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,18	<0,1	<0,1	<0,1

Monochlorbenzol findet sich an sieben von 13 Bohrpunkten im Grundwasser in Konzentrationen $> 1 \text{ mg L}^{-1}$. Die höchsten Konzentrationen befinden sich auf dem Parkplatz an BK2.11 ($8,5 \text{ mg L}^{-1}$) und BK2.13 ($8,1 \text{ mg L}^{-1}$). An BK2.4 und BK2.1 finden sich, verglichen mit Dichlorbenzol, geringe Konzentrationen von ca. 5 mg L^{-1} . Auch werden nicht

die Konzentrationen an Monochlorbenzol im Grundwasser gefunden, welche an GWM 76N1 vorliegen. Die letzten Messungen an GWM 76N1 weisen MCB-Konzentrationen von 26-29 mg L⁻¹ auf. Die Messstelle 76N1 befindet sich nur 100 m südlich von BK2.4 und weist die höchsten Konzentrationen von MCB und o-DCB auf dem gesamten Gelände auf. Eine genaue Quelle vom Ursprung des MCB konnte, auf Grundlage der Stauwasseruntersuchungen, nicht lokalisiert werden. Ein Hotspot mit o-DCB kann an BK2.4 vermutet werden.

Eine sichere Aussage zu einer Belastung sollte auf Grundlage von Stauwasseruntersuchungen jedoch nicht getroffen werden. Auch BK2.9 (GWM 106N1) der Bohrkampagne 1 zeigte bei der Entnahme der Stauwasserprobe und des Klarpumpwassers erhöhte MCB-Konzentrationen. Bei erneuten Probenahmen der GWM 106N1 sowie im Verlaufe der tiefenorientierten Beprobungen mit Passivsammlern und Schöpfgerät konnte keinerlei MCB mehr nachgewiesen werden. Dies lässt auf eine kurzfristige Änderung der Fließstrecke im Untergrund schließen.

Abbildung 26 zeigt die gemessenen Konzentrationen des Monochlorbenzols, der m,p- Dichlorbenzole und der Summe der Trichlorbenzole im Grundwasser. Aufgrund der hohen o-Dichlorbenzol-Konzentrationen an BK2.4 wird diese in Abb. 27 dargestellt.

Es zeigen sich erhöhte Werte, hauptsächlich an MCB, im Bereich südlich des Gebäudes C735. Die höchsten Werte an MCB werden weiterhin an GWM 76N1 gemessen. Ein Hotspot an MCB im Grundwasser konnte im Untersuchungsgebiet nicht nachgewiesen werden. Weiter auffällig ist der relativ hohe Anteil an m-DCB an BK2.4 sowie die erhöhten Konzentrationen an TCB im Untergrund des Parkplatzes. Auf Grund der Grundwasserfließrichtung und der Verteilung der Schadstoffe im Untersuchungsgebiet kann ein Schadstoffherd unterhalb des Gebäudes C738 vermutet werden.



Abbildung 26: Schadstoffverteilung im Grundwasser im Untersuchungsgebiet Auf Grund der sehr hohen Konzentration an o-DCB an BK2.4 wurde, für eine bessere Darstellung, o-DCB in Abbildung 27 separat dargestellt. Für die Grundwassermessstelle 76N1 wurden die Schadstoffwerte von MCB, o-,m-p-DCB und TCB aus dem Sachstandbericht 2011 angegeben. Die Einzelwerte der Schadstoffe finden sich auch noch in Tabelle 5

Abbildung 27 verdeutlicht die Wichtigkeit der Bohrstelle BK2.4 für die Beurteilung der Gesamtschadstoffproblematik im untersuchten Gebiet. Dort liegt mit 58 mg L^{-1} die höchste Schadstoffbelastung im Untersuchungsgebiet vor. Ein Transport des Schadstoffs im Grundwasser konnte an den südlich gelegenen Bohrpunkten nur im geringen Maße nachgewiesen werden. An den Punkten BK2.1 und BK2.15 konnten Konzentrationen von 6,8 und 11 mg kg^{-1} aufgezeigt werden. Der Transport scheint demnach auch in Richtung der GWM 106N1 zu laufen. In dieser Messstelle konnte bis dato jedoch noch kein o-DCB gezeigt werden.

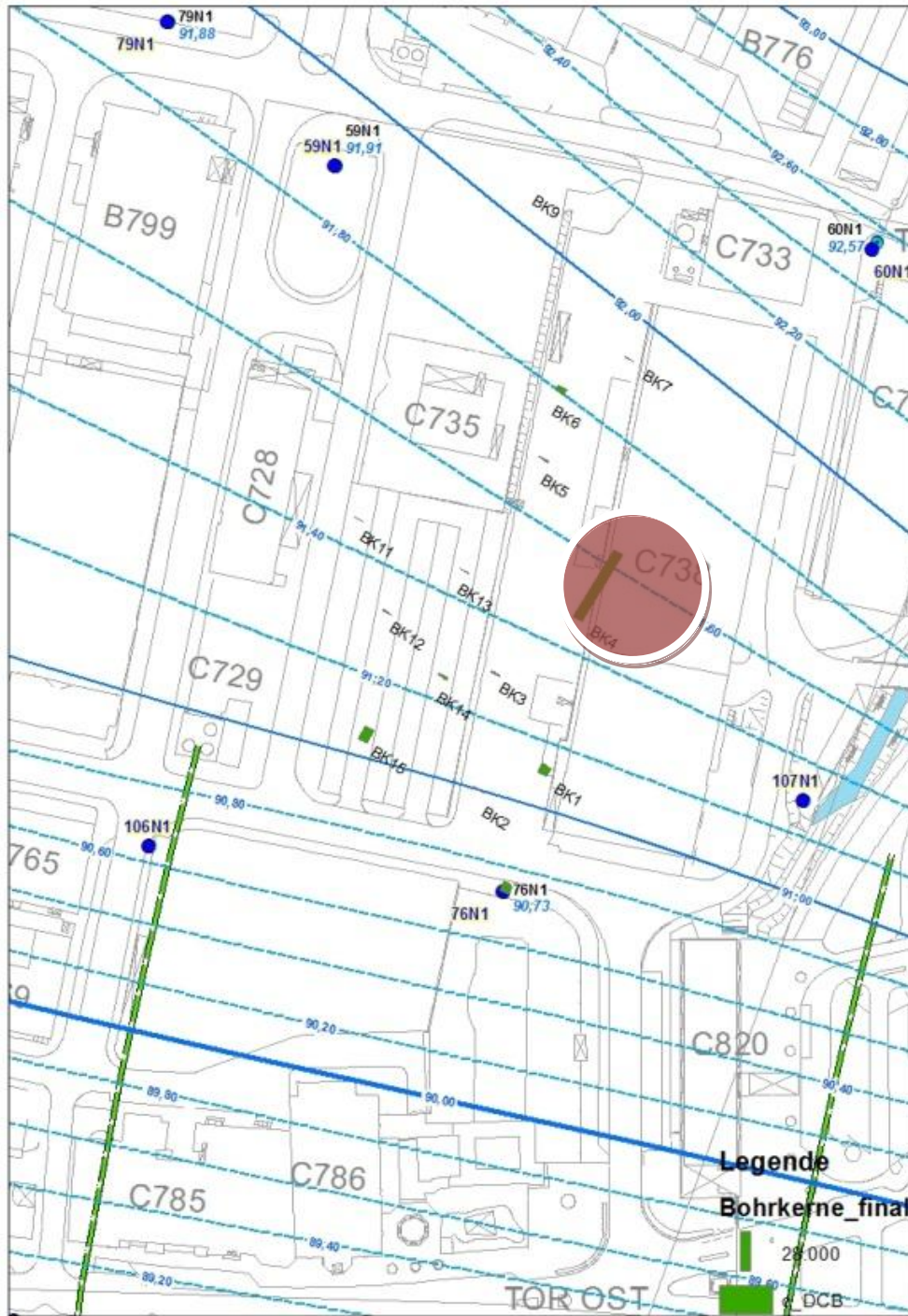


Abbildung 27: Verteilung von 1,2-DCB im Grundwasser im Untersuchungsgebiet Der markierte Bereich zeigt den vermuteten hotspot mit 1,2-DCB

4.1.3.2 S4-Eluate und Lösemittelextrakte

Die mit Methanol überschichteten Bodenproben weisen viel höhere Gehalte an Chlorbenzolen, verglichen mit den Konzentrationen der S4-Eluate, auf (vgl. Tabelle 19). Die

im Lösemittlextrakt gemessenen Schadstoffe sind um den Faktor 50 bis hin zum Faktor 1.000 höher, verglichen mit den Konzentrationen im wässrigen Eluat.

Es zeigt sich aber auch, dass die S4-Eluate bei einer Kontamination des Bodens von $> 1 \text{ mg kg}^{-1}$ mit Chlorbenzol, eine Belastung anzeigen. Jedoch sollte bei der Bewertung der Ergebnisse wesentlich höhere Belastung im Boden angenommen werden, bzw. eine weitere Untersuchung der Bodenproben mittels einer Lösemittlextraktion durchgeführt werden. Das S4-Eluat sollte hier nur als ein Indikator für eine Verunreinigung dienen, diese jedoch nicht quantifizieren.

Tabelle 19: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen im wässrigen Bodeneluat (in $\mu\text{g L}^{-1}$) mit den Schadstoffkonzentrationen im Lösemittlextrakt (in $\mu\text{g kg}^{-1}$)

Bohrung	Tiefe [m]	Schadstoff	Konzentration im wässrigen Eluat [$\mu\text{g L}^{-1}$]	Konzentration in Lösemittlextrakt [$\mu\text{g kg}^{-1}$]
BK2.4	5,5-5,6	MCB	91	100.000
		o-DCB	800	160.000
		m-DCB	71	88.000
		p-DCB	21	23.000
BK2.4	10,0- 10,5	MCB	160	18.800
		o-DCB	2.000	185.000
		m-DCB	270	48.700
		p-DCB	60	11.400
BK2.1	9,0-9,7	MCB	350	85.000 ⁽¹⁾
		o-DCB	340	1.000 ⁽¹⁾
		m-DCB	61	15.000 ⁽¹⁾
		p-DCB	7,3	68.000 ⁽¹⁾
BK2.11	7,0-7,5	MCB	89	5.000
BK2.12	8,6-8,8	MCB	100	48.000
		o-DCB	71	13.200
		m-DCB	11	1.930
		p-DCB	71	5.100
		Σ -TCB	370	135.700
BK2.2	7,9-8,0	MCB		2.600
		o-DCB		6.200
		m-DCB		911
BK2.5	9,7-10,4	MCB	<2	2.170
		o-DCB	37	1.650
		m-DCB	6	880
		p-DCB	13	790
		Σ -TCB		2.400
BK2.5	7,5-9,7	MCB	4,4	4.500
		o-DCB	2,6	1.800
		m-DCB	5,5	1.300
		p-DCB	11	3.300
		Σ -TCB	<2	750
BK2.14	13,0- 13,5	o-DCB	6,7	6.000

(1) Probe wurde am 20.02.15 in den Laboren der Firma Intertek analysiert

4.1.3.3 Berechnung der Schadstoffmengen im Untersuchungsgebiet

Für die Berechnung einer Gesamtschadstoffmenge im Untersuchungsgebiet wurde das untersuchte Gebiet um die Bohrpunkte in gleich große Areale von 20 m*30 m aufgeteilt. Dabei wurde die Annahme getroffen, dass in diesen Arealen dieselben Schadstoffkonzentrationen wie in den untersuchten Bohrkernen vorhanden sind. Die Berechnung der Gesamtmengen der Schadstoffe im Grundwasser und im Boden wurde mit einer Porosität des Bodens von 20% und einer Dichte des Bodens von 1,5 g cm⁻³ durchgeführt.

Die so berechneten Gesamtmengen an Chlorbenzolen im Grundwasser und im Boden des Untersuchungsgebietes finden sich in Tabelle 20.

Es ergibt sich eine Gesamtmenge von ca. 23 kg MCB, 50 kg o-DCB, 10 kg m-DCB, 4 kg p-DCB und 5 kg TCB. Die Gesamtmenge an Chlorbenzolen im Grundwasser des Untersuchungsgebietes kann somit mit ca. 90 kg angenommen werden. Die Hälfte der Gesamtschadstofffracht (45 kg) findet sich im Bereich von BK2.4.

Tabelle 20: Berechnete Gesamtmengen an Chlorbenzolen in kg im Grundwasser des Untersuchungsgebietes

	MCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	TCB
	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
BK 2.1	3,30	4,08	0,72	0,08	0,13
BK 2.2	0,16	0,15	0,03	0,01	0,00
BK 2.3	0,43	0,49	0,07	0,04	0,02
BK 2.4	3,18	33,60	6,60	1,74	0,18
BK 2.5	1,14	0,52	0,37	0,66	0,16
BK 2.6	1,20	2,58	0,60	0,20	0,07
BK 2.7	0,21	0,07	0,02	0,01	0,00
BK 2.9	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
BK 2.11	5,10	0,13	0,05	0,05	0,18
BK 2.12	2,58	0,37	0,18	0,49	1,77
BK 2.13	4,86	0,23	0,13	0,56	1,23
BK 2.14	0,35	0,84	0,11	0,04	0,10
BK 2.15	0,25	6,60	0,66	0,11	0,80
SUMME	22,76	49,65	9,53	3,99	4,64

Tabelle 21 zeigt die vermuteten Gesamtmengen an Chlorbenzolen im Boden des GWL1 im Untersuchungsgebiet. Den größten Beitrag liefert BK2.4 mit einem Gesamtanteil von 58 % MCB, 92 % o-DCB, 95 % m-DCB, 67 % p-DCB und 17 % TCB. Insgesamt 77 % des TCB und 27 % des MCB finden sich an BK2.12 und BK2.13. Bis zu 92 % der gesamten Schadstoffbelastung des Bodens im Areal findet sich in einer Linie zwischen den Bohrpunkten BK2.12, BK2.13 und BK2.4, wobei 75 % der Gesamtbelastung das Areal um BK2.4 ausmacht.

Tabelle 21: Berechnete Gesamtmengen an Chlorbenzolen in kg im Boden des Untersuchungsgebietes

	MCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	TCB
	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
BK2.1	2,32	3,27	0,53	0,00	0,51
BK2.2	0,49	1,03	0,13	0,01	0,05
BK2.3	3,00	0,00	3,17	0,00	4,65
BK2.4	80,75	494,93	145,12	35,33	29,84
BK2.5	12,92	9,54	2,98	10,53	2,80
BK2.6	0,79	0,67	0,07	0,04	0,39
BK2.7	0,00	0,00	0,00	0,29	0,12
BK2.9	0,15	0,21	0,07	0,00	0,13
BK2.11	2,66	0,06	0,10	0,21	0,65
BK2.12	11,26	3,22	0,90	1,81	47,14
BK2.13	25,70	3,79	1,29	0,24	87,64
BK2.14	0,60	5,39	0,42	0,23	2,30
BK2.15	0,41	7,98	0,34	0,74	3,07
SUMME	138,23	534,92	151,97	52,59	174,68

Zusätzlich konnte noch eine Gesamtbelastung des Bodens im Untersuchungsgebiet mit ca. 9 kg TeCB, 4 kg PCB und 2 kg HCB nachgewiesen/vermutet werden.

4.1.4 Fazit

Die Beprobungen der Grundwassermessstellen im Untersuchungsgebiet lassen keine Bestimmung des Verlaufs der Schadstofffahne mit Chlorbenzolen zu. Die Hauptschadstofflast wird bei der GWM 76N1 gefunden und dann erst wieder in den Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1/N3. Die Schadstofffahne nimmt damit weiterhin den vermuteten Verlauf aus Abbildung

24 an, welcher auf Grundlage der Grundwasseruntersuchungen während der Bohrkampagne I erstellt wurde. Jedoch wird nicht mehr von zwei Schadstofffahnen ausgegangen, welche von 106N1 und 76N1 in Richtung der Brunnen verlaufen. Als wahrscheinlicher wird eine Schadstofffahne mit dem Ursprung im Untersuchungsgebiet der Bohrkampagne II angenommen, welche sich auf dem Weg Richtung Süden aufspaltet, da sie sowohl von Sanierungsbrunnen 19N1 als auch von 56N1 angezogen wird (siehe Abb. 28). Die hohen Belastungen von ca. 8 mg L^{-1} an der GWM 106N1 während der Bohrkampagne I scheinen eine Ausnahme darzustellen, hervorgerufen durch Besonderheiten im Strömungsverlauf des Grundwasserleiters zu dem Zeitpunkt der Bohrkampagne. Die in den Folgejahren durchgeführten Grundwasseranalysen an GWM 106N1 weisen nur noch Spuren an MCB auf.

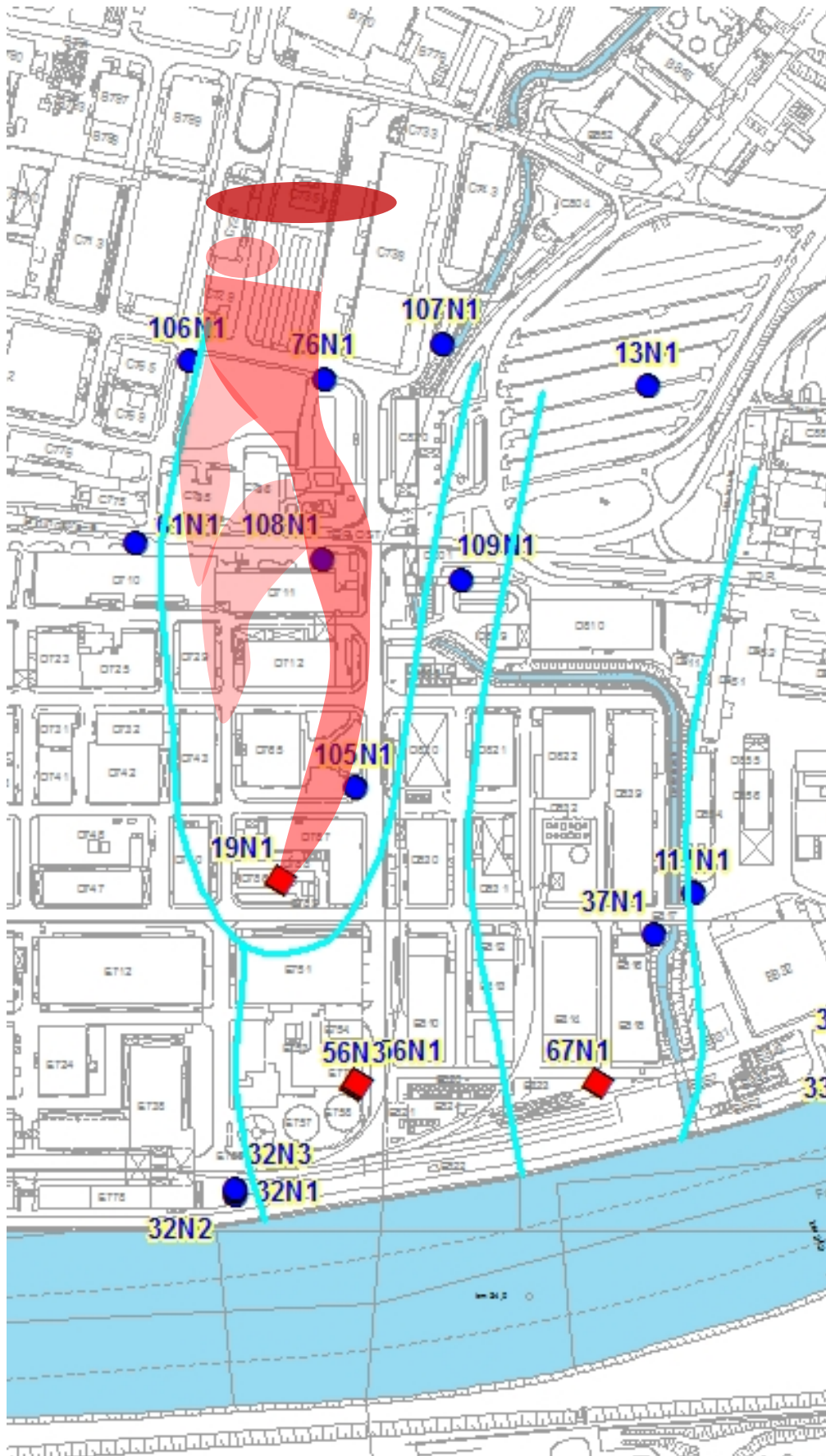


Abbildung 28: Vermuteter Verlauf der Schadstofffahne mit Chlorbenzolen

Die Summe aller Chlorbenzole im Boden des GWL1 des Untersuchungsgebietes wird mit ca. einer Tonne angenommen. Die Gesamtmenge an Chlorbenzolen aus dem Grundwasser des Untersuchungsgebietes (Einzugsbereich der Brunnen 56N1 und 19N1) beträgt ca. 330 kg für GWL 1 und ca. 750 kg für GWL 2.1 für das Jahr 2014. Dementsprechend wurde in einem Jahr ungefähr die Menge an Chlorbenzolen aus dem Untersuchungsgebiet gefördert, welche im Bereich der vermuteten Schadstoffquelle im Boden nachgewiesen werden konnte.

Es handelt sich um eine verhältnismäßig hohe Belastung im GWL 1 durch den vermuteten Hotspot. Diese erklärt jedoch noch nicht die bis dato geförderten Frachten an Chlorbenzolen der Brunnen 19N1, 56N1/N3.

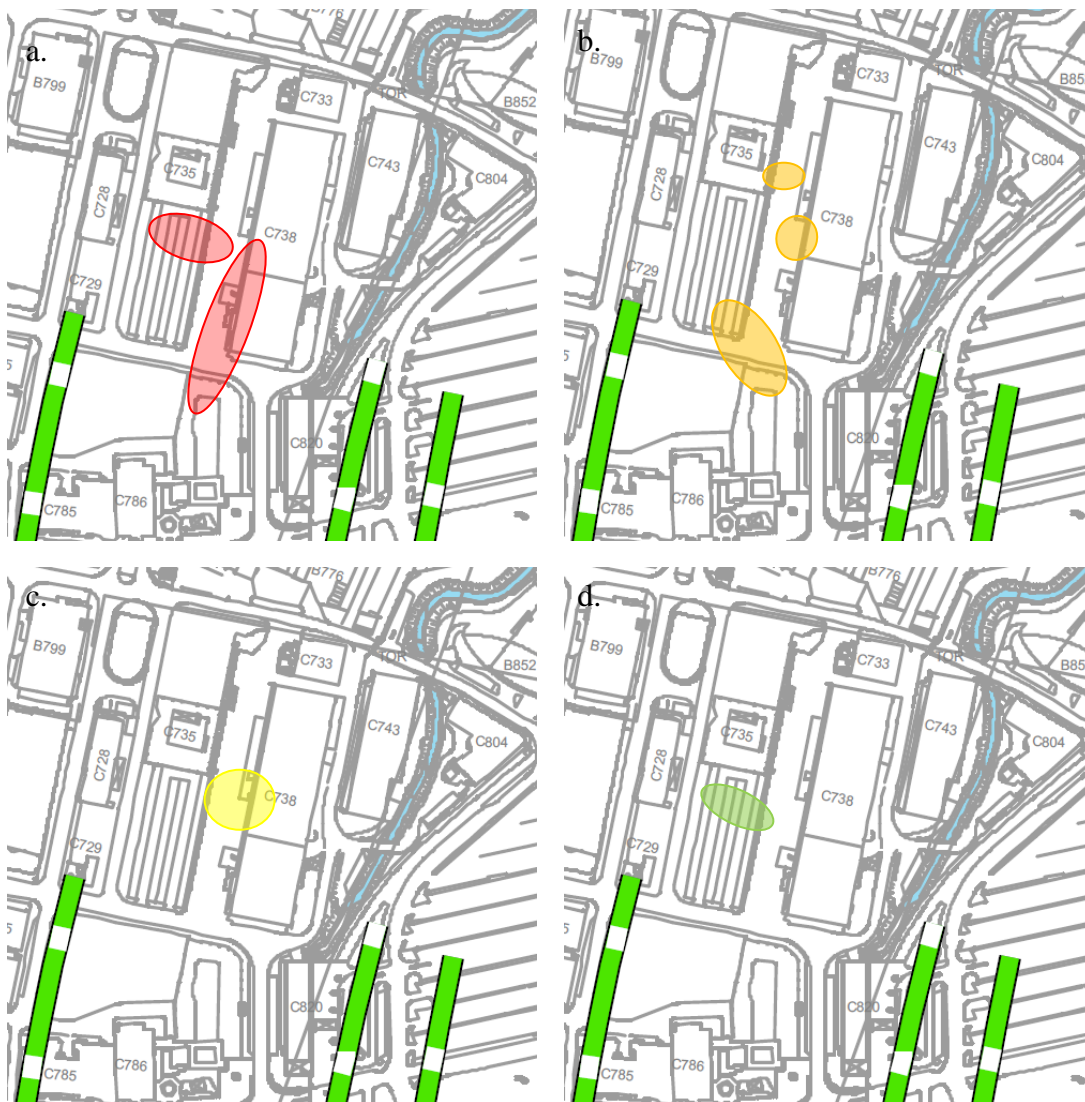


Abbildung 29: Verteilung der Schadstoffe MCB (a. rot), o-DCB (b. orange), m- und p-DCB (c. gelb) und TCB (d. grün) im Grundwasser des Untersuchungsgebietes. Die grün gestrichelten Linien zeigen den Anfang des Einzugsbereiches der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1.

In den Abbildungen 29 und 30 werden die flächenhaften Verteilungen der Schadstoffe im Grundwasser und im Boden des Untersuchungsgebietes dargestellt. Dabei zeigen sich einige Unterschiede bei der Betrachtung der einzelnen Schadstoffe. Monochlorbenzol findet sich in einer Schadstofffahne von BK2.4 bis GWM76N1, wo es die höchsten Konzentrationen aufweist. Weiter kann es auf dem Parkplatz in BK2.12 und BK2.13 im Grundwasser nachgewiesen werden. Im Boden kann MCB in dem Bereich von BK2.4, BK2.5, BK2.12 und BK2.13 nachgewiesen werden (siehe Abb. 30a). Der Bereich südlich von BK2.4 weist keine nennenswerte Belastung mit MCB auf. Die drei Dichlorbenzole finden sich im Boden größtenteils an BK2.4 und an BK2.5. Im Grundwasser weisen zusätzlich noch BK2.15 und GWM76N1 erhöhte Werte an o-DCB auf.

TCB konnte im Grundwasser nur in geringen Konzentrationen an BK2.12 und BK2.13 aufgezeigt werden. Bei den Untersuchungen der Bodenextrakte konnten jedoch höhere Konzentrationen an vereinzelt Bodenschichten erfasst werden. Diese können durch die stärkere Bindung des 1,2,4-TCB an den Boden und den damit einhergehenden langsameren Übergang ins Grundwasser erklärt werden.

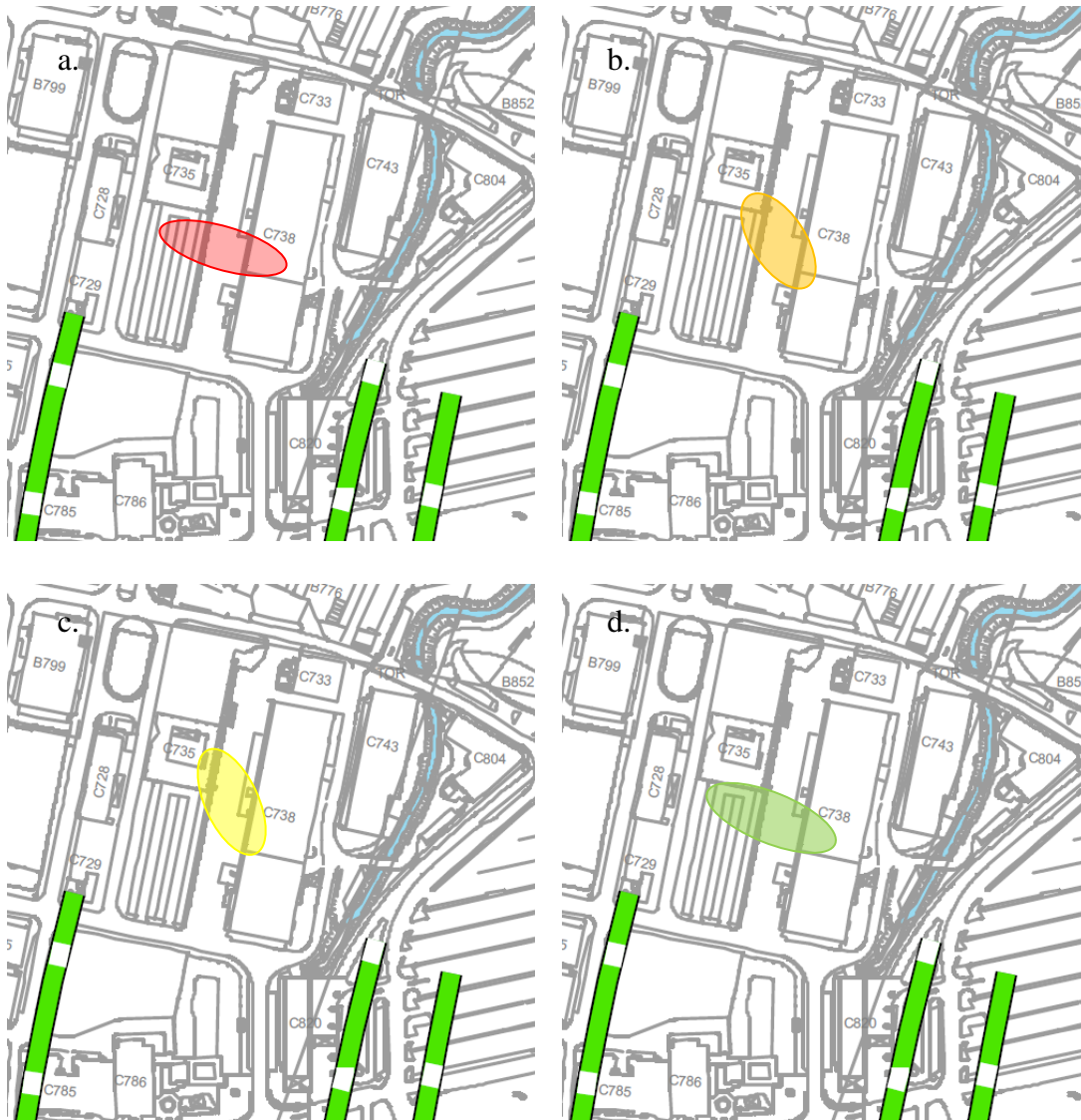


Abbildung 30: Verteilung der Schadstoffe MCB (a. rot), o-DCB (b. orange), m- und p-DCB (c. gelb) und TCB (d. grün) im Boden des Untersuchungsgebietes Die grün gestrichelten Linien zeigen den Anfang des Einzugsbereiches der Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1

4.2 Sorptions- und Desorptionsstudien

4.2.1 Batch-Sorptionsversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Batch Sorptionsversuche vorgestellt. Abbildungen 31-34 zeigen die Ergebnisse aus den Versuchen mit Mischlösungen aus MCB und den DCBs an den LUFA Böden 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4. Die Ergebnisse der Versuche zu den Einzelsubstanzen finden sich in den Abbildungen 56 – 58 im Anhang.

Für eine genauere Untersuchung des Sorptionsverhaltens von MCB wurden Freundlich-Sorptionsisothermen auf Basis der ermittelten Lösungsgehalte der Batchversuche erstellt. Die Abszisse bildet die MCB-Lösungskonzentration in $\mu\text{g L}^{-1}$ ab, während auf der Ordinate die adsorbierte MCB-Feststoffkonzentration in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ angezeigt wird. Mit den Sorptionsisothermen ist es somit möglich, das Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Lösungskonzentrationen zu den adsorbierten Festphasenkonzentrationen zu quantifizieren. Werden die Daten der ausgewählten Böden von der Festphasenkonzentration zu Lösungskonzentration gegeneinander aufgetragen, ist meist kein linearer Verlauf erkennbar. Für sämtliche Böden ist eine leichte Krümmung der Sorptionsisothermen ($m < 1$) zu sehen, wobei bei höheren Festphasenkonzentrationen der Sättigungseffekt zunimmt. Die Wahl zur Anpassung der Isothermen nach Freundlich erschien in diesem Fall deshalb am geeignetsten.

MCB weist bei allen Böden die geringste Steigung und damit auch die geringsten log K_f -Werte auf (vgl. Tabelle 22). Die Kurven der einzelnen DCBs sind für alle Böden, mit Ausnahme Boden 2.3, sehr ähnlich bis identisch.

Abbildungen 31 und 33 zeigen die Sorptionsthermen für die Böden 2.1 und 2.3. Dabei handelt es sich jeweils um einen schluffigen Sand mit sehr ähnlichen Anteilen organischen Kohlenstoffs (siehe Tabelle 8). Von den vier verwendeten Versuchsböden weisen diese beiden Böden mit 0,71 % und 0,67 %, die niedrigsten Kohlenstoffgehalte auf. Die berechneten log K_D -Werte liegen für Boden 2.1 bei -0,15 für MCB und zwischen 0,42 und 0,64 für die Dichlorbenzole. Boden 2.3 weist einen log K_D -Wert von 0,30 für MCB und log K_D -Werte von 0,74 bis 0,92 für DCBs auf (siehe Tabelle 22).

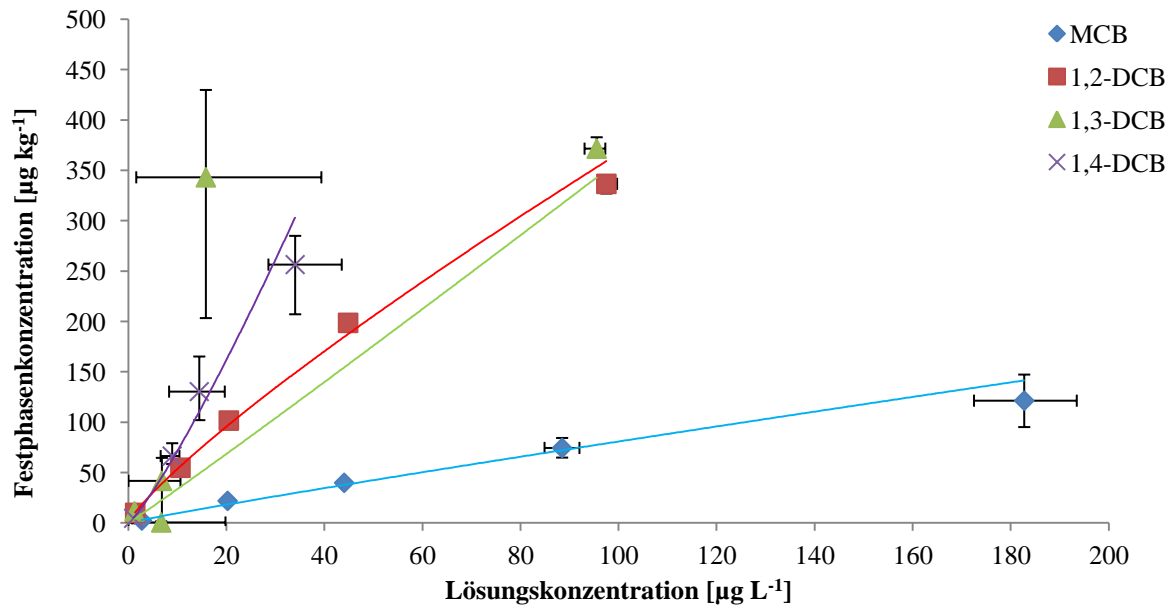


Abbildung 31: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.1 (uS) Die bodenchemischen und physikalischen Kennwerte des verwendeten Bodens befinden sich in Tabelle 24 im Anhang

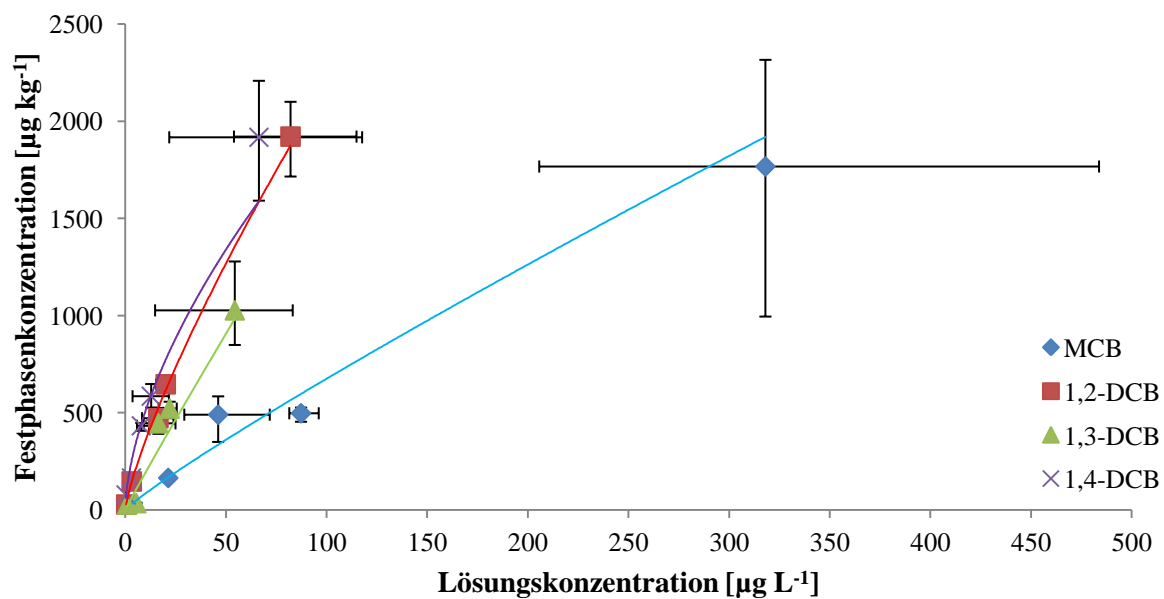


Abbildung 32: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.2 (IS) Die bodenchemischen und physikalischen Kennwerte des verwendeten Bodens befinden sich in Tabelle 24 im Anhang

In Abbildung 32 sind die Sorptionsthermen für MCB und DCBs für den lehmigen Sand (Boden 2.2) dargestellt. Die Kurven zeigen hier einen sehr steilen Verlauf, was auf eine stärkere Sorption hinweist. Die berechneten $\log K_D$ -Werte betragen 0,75 für MCB und 1,30-1,48 für die DCBs. Im Vergleich zu den vier verwendeten Böden weist Boden 2.2 die höchsten $\log K_D$ -Werte und damit die höchste Sorptionsneigung auf.

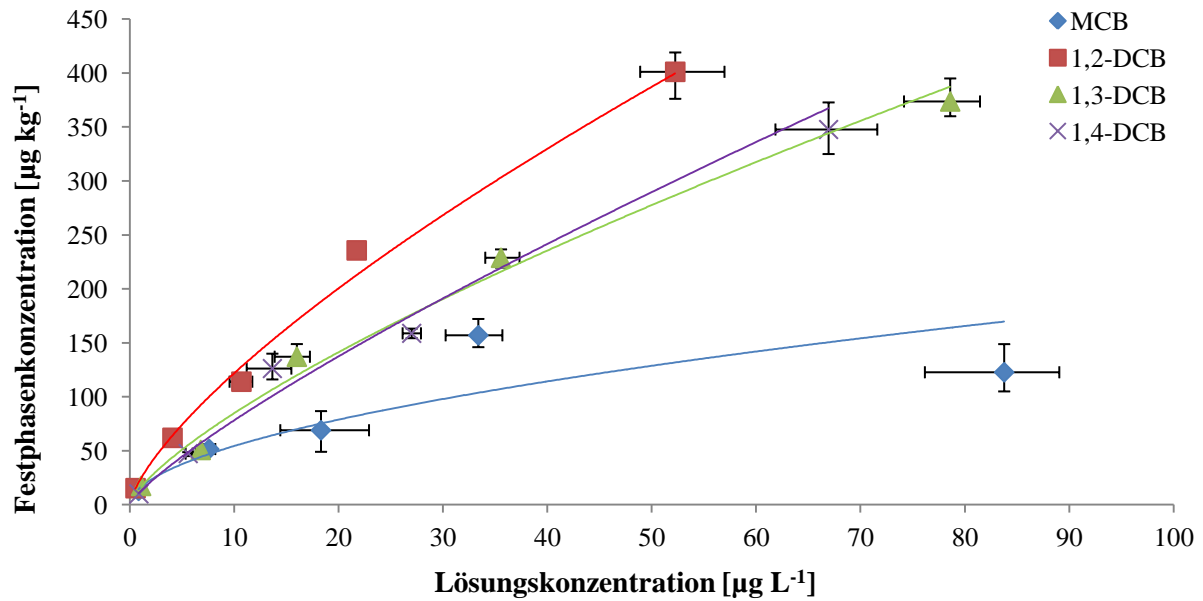


Abbildung 33: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.3 (uS) Die bodenchemischen und physikalischen Kennwerte des verwendeten Bodens befinden sich in Tabelle 24 im Anhang

Boden 2.4 (toniger Lehm) weist von den vier verwendeten Böden den höchsten Feinbodenanteil und den höchsten Anteil organischen Kohlenstoffs auf. Die Kurven nehmen hier einen linearen Verlauf an. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei höheren Konzentrationen ebenfalls eine Krümmung im Verlauf eintreten würde und es zu einer Sättigung kommen würde.

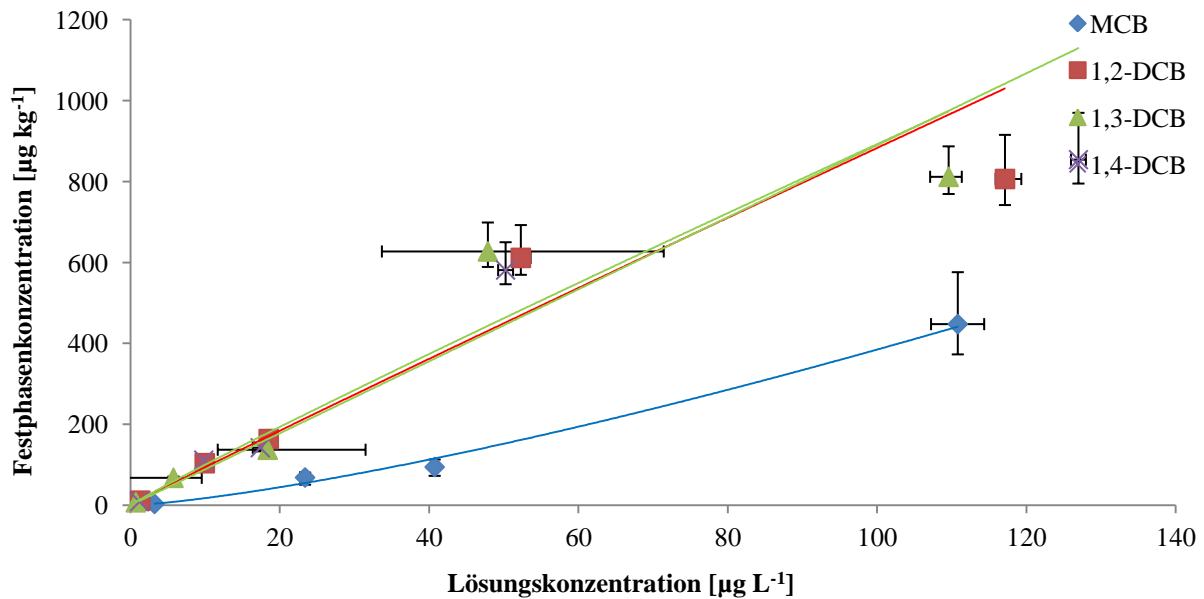


Abbildung 34: Freundlich Sorptionstherme für MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB an Boden 2.4 (tL) Die bodenchemischen und physikalischen Kennwerte des verwendeten Bodens befinden sich in Tabelle 24 im Anhang

In den Batch-Versuchen konnte keine starke Sorption beobachtet werden. Das Sorptionsverhalten von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen im Boden wird vor allem durch die chemisch physikalischen Eigenschaften der Schadstoffe selbst, die Oberflächenbeschaffenheit des Sorbens (Huminsäuren, Tonminerale etc.) und den pH-Wert des Bodens beeinflusst (Serrano et Gallego, 2006; Wang et al., 1994).

Die Ergebnisse aus den vorliegenden Studien an MCB und DCBs an vier unterschiedlichen LUFA-Böden kann dies in dieser Arbeit jedoch nicht bestätigen. Der Boden mit dem höchsten Anteil organischer Substanz (Boden 2.4) zeigt mit $\log K_D$ -Werten von 0,28 (für MCB) bis zu 0,92 (für 1,3-DCB) geringere Sorptions-Werte verglichen mit den Böden 2.2 und 2.4. Einzig der Boden 2.1 mit einem Corg- Gehalt von 0,62 % weist geringere $\log K_D$ -Werte auf. Allerdings finden sich alle ermittelten $\log K_D$ -Werte in einem sehr niedrigen Bereich (vgl. Tabelle 23).

In einer Studie über die Auswirkungen von konkurrierenden Sorptionsprozessen für Sanierungsziele von kontaminierten Böden konnten Faria et al. (2011) feststellen, dass der höhere Gehalt an organischer Substanz im Boden die Mobilität von MCB deutlich vermindert. Auch Shin (2000) konnte feststellen, dass der Gehalt an organischer Substanz im Boden Auswirkung auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Chlorbenzolen hat. Sie beziehen sich in Ihrer Studie auf das Alter des Bodens bzw. den Humifizierungsgrad der organischen Substanz.

Tabelle 22: Berechnete log K_D -Werte von MCB und den DCBs für die Versuchsböden 2.1 (uS), 2.2 (lS), 2.4 (uS) und 2.4 (tL)

Boden	Log K_D			
	2.1	2.2	2.3	2.4
MCB	-0,15	0,75	0,30	0,28
1,2-DCB	0,57	1,38	0,92	0,89
1,3-DCB	0,64	1,30	0,71	0,92
1,4-DCB	0,42	1,48	0,74	0,87

Die ermittelten log K_D -Werte für Mono- und die drei Dichlorbenzole weisen mit Ausnahme des Bodens 2.2 eine sehr geringe Sorption der Stoffe im Boden aus. Die Werte zeigen, dass die Sorption keinen großen Einfluss bei der Betrachtung von Mono- und Dichlorbenzole im Boden hat.

In der Studie von Valsaraj et al. (1999) konnten ähnliche log K_D -Werte für 1,4-DCB ermittelt werden. Sie führten Batchversuche mit drei unterschiedlichen Böden (Sand, Lehm, schluffiger Lehm) durch. Der schluffige Lehm wies einen log K_D von 1,13, der Lehm einen log K_D von 0,74, und der Sand einen log K_D von -0,4 auf. Die Werte liegen damit in einem ähnlichen Wertebereich wie für die hier untersuchten vier LUFA-Böden (vgl. Tabelle 8). Ein höherer Anteil an Ton im Boden hat in den Versuchen von Valsaraj et al. (1999) ebenfalls keinen Einfluss auf die Sorption.

4.2.2 Säulen-Sorptionsversuche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Säulensorptionsversuche mit Monochlorbenzol an den LUFA-Böden erläutert und diskutiert (vgl. Abbildung 35 und 36).

Der direkte graphische Vergleich der adsorbierten MCB-Konzentration der einzelnen Böden aus den Säulenversuchen zeigt unterschiedlich starke Variationen zwischen beiden untersuchten Konzentrationsstufen ($400 \mu\text{g L}^{-1}$; $100 \mu\text{g L}^{-1}$) (Abbildung 35). In der höchsten Konzentrationsstufe ($400 \mu\text{g L}^{-1}$) wurde der höchste sorbierte Anteil von $16,4 \mu\text{g L}^{-1}$ in der Probe mit dem schluffigen Sand (2.1) ermittelt, es folgten der lehmige Sand (2.2) und der lehmige Sand (5M). Die geringsten adsorbierten Anteile weisen der schluffige Sand (2.3 - $10,2 \mu\text{g L}^{-1}$) und der tonige Lehm (2.4 - $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$) auf. Der mittlere adsorbierte Anteil aus den Säulenversuchen wurde aus der Differenz der Messwerte der Kontrollsäulen und der Bodensäulen ermittelt.

In der geringen Konzentrationsstufe ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) wurden beim schluffigen Sand (2.1), welcher in der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentrationsstufe noch den höchsten adsorbierten MCB-Anteil

zeigte, die geringste adsorbierte Rate innerhalb der 5 Böden ermittelt, wobei der Unterschied zum Gesamtmittelwert ($10,3 \mu\text{g L}^{-1}$) hier am höchsten ist. Für die anderen vier LUFA-Böden sind die Schwankungen der adsorbierten MCB-Konzentration um den Gesamtmittelwert der Konzentration $100 \mu\text{g L}^{-1}$ relativ gering. Mit Ausnahme der Böden 2.1 und 2.4 stimmt die Tendenz der Böden mit dem am meisten adsorbierten Anteil, bis hin zu Böden mit dem geringsten adsorbierten Anteil zwischen den einzelnen Konzentrationsstufen überein (Abbildung 36). Außerdem kann festgehalten werden, dass die unterschiedlichen Konzentrationen der Lösungen keinen oder nur einen sehr geringen Einfluss auf die Adsorptionsrate von MCB haben, denn mit Ausnahme der Böden 2.1 und 2.4 liegen die adsorbierten MCB-Konzentrationen in der höheren Konzentrationsstufe nur um etwa $3 \mu\text{g L}^{-1}$ höher als in der geringeren Konzentrationsstufe.

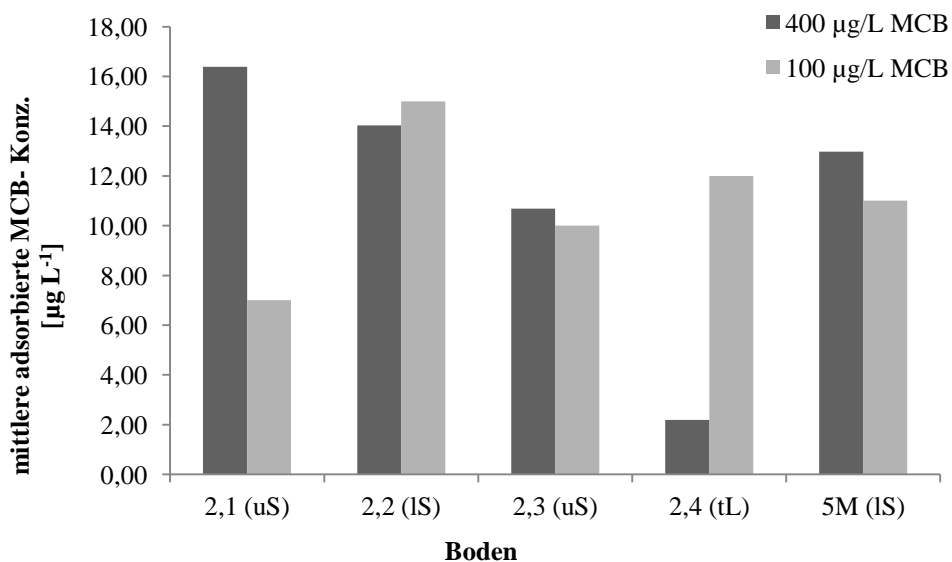


Abbildung 35: mittlere adsorbierte MCB-Konzentration der LUFA-Versuchsböden nach den Säulenversuche für die Konzentrationen $400 \mu\text{g L}^{-1}$ und $100 \mu\text{g L}^{-1}$

Unmittelbar im Anschluss an die Sorptionsversuche wurden drei Desorptionsschritte durchgeführt, bevor abschließend die Extraktion der einzelnen Säulenbodenschichten erfolgte. Anhand dieser drei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritte sollte festgestellt werden, wie stark das MCB an den Boden gebunden ist, da neben der Sorptionsfähigkeit der Böden auch das Desorptionsverhalten für die Verfügbarkeit von MCB im Boden verantwortlich ist.

Die Ergebnisse der Untersuchungen für die $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration sind in der Abb. 36 zusammengefasst.

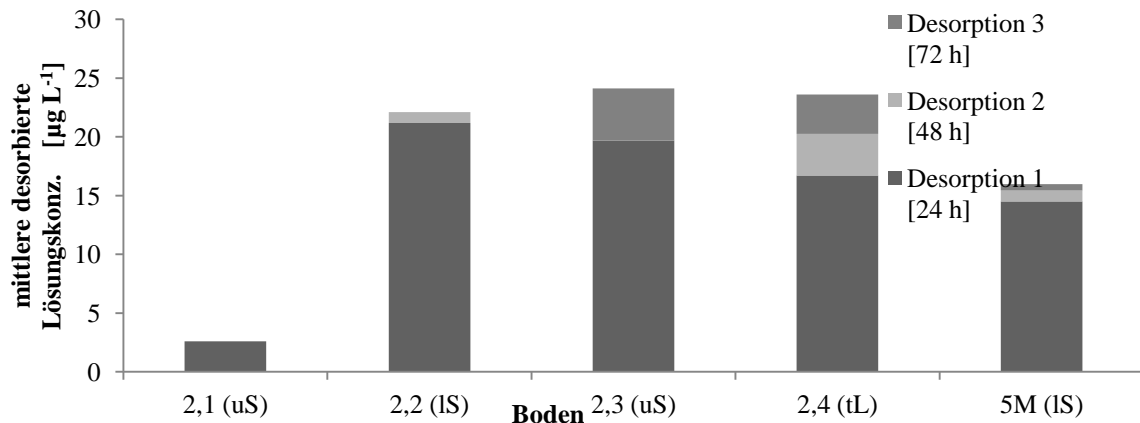


Abbildung 36: Vergleich der mittleren desorbierten MCB-Lösungskonzentrationen der Versuchsböden nach drei Säulendesorptionsschritten für die Konzentrationsstufe $400 \mu\text{g L}^{-1}$

Aufgrund technischer Probleme konnten die Proben aus dem dritten Desorptionsschritt des Bodens 2.2 sowie der zweite und dritte Desorptionsschritt des Bodens 2.1 nicht gemessen werden. Die Probe aus dem zweiten Desorptionsschritt des Bodens 2.3 konnte zwar gemessen werden, die Analytik erbrachte jedoch ein nicht auswertbares Ergebnis. Für die restlichen Böden resultieren die dargestellten Ergebnisse aus dem Mittelwert des Zweifachansatzes getesteter Böden.

Im ersten Desorptionsschritt ergeben sich für MCB etwa achtfach höhere Werte als bei den nächstfolgenden Desorptionsschritten. Diese hohen Desorptionsraten können durch eventuelle Randeffekte in der Säule oder dem Verbleib der Rest-Sorptionslösung in den Schläuchen oder Ventilen erklärt werden. Die Desorptionskonzentrationen der Schritte 2 und 3 unterscheiden sich z.B. bei den Böden 2.4 und 5M nicht wesentlich voneinander. Die höchste mittlere desorbierte Lösungskonzentration von $24 \mu\text{g L}^{-1}$ wird für den Boden 2.3 verzeichnet. Diese liegt nur minimal höher als die der Böden 2.4 und 2.2. Der Boden 5M dagegen weist eine um etwa $5 \mu\text{g L}^{-1}$ geringere desorbierte Lösungskonzentration auf als die anderen drei Böden.

Die Summen der mittleren desorbierten Lösungskonzentrationen der $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration sind im Mittel nur etwa halb so groß wie die der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration (Abbildung 37 und 38). Innerhalb der einzelnen Desorptionsschritte ist die Variationsbreite des dritten Desorptionsschritts mit $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ am höchsten. Bei dem zweiten Desorptionsschritt variieren die Lösungskonzentrationen der verschiedenen Böden nur sehr gering voneinander. Gleichzeitig ist der Unterschied in dem ersten Desorptionsschritt zwischen den Böden wieder deutlicher zu sehen. Dabei stellen die Lösungskonzentrationen des ersten Schritts, wie zuvor bei der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration, den größten Anteil an der Summe der Desorptionsmengen. Die Ergebnisse der $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration ermöglichen

eine bessere Abschätzung über das Desorptionsverhalten von MCB als die der $400 \mu\text{g L}^{-1}$. Zum einen, da hier alle Proben der Sorptionsschritte gemessen werden konnten und zum anderen die Säulen ohne weitere Probleme - beispielsweise Luftblasen im System, welche das Perkolieren der Lösung behinderten - durchlaufen werden konnten. Der Boden 2,4 weist die höchste Desorptionsmenge in der Lösung auf, wobei dieser auch schon bei der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration hohe Konzentrationswerte zeigte. Die Differenzen der Ergebnisse zwischen den 3 Desorptionsschritten der $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration, aber auch die geringen feststellbaren Unterschiede innerhalb der Desorptionsschritte ergeben ein sehr konsistentes Bild.

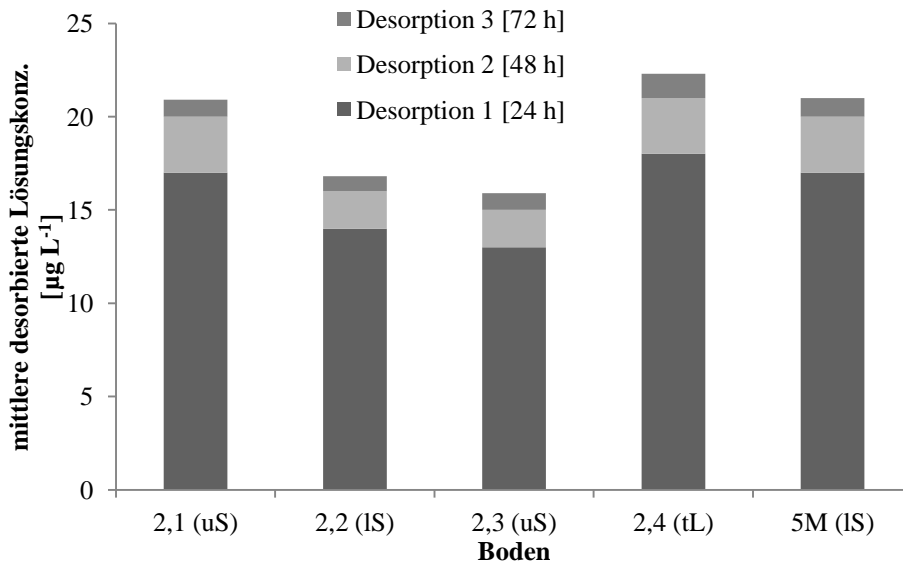


Abbildung 37: Vergleich der mittleren desorbierten MCB-Lösungskonzentrationen der Versuchsböden nach drei Säulendesorptionsschritten für die Konzentrationsstufe $100 \mu\text{g L}^{-1}$

Für eine bessere Deutung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen wurden zusätzlich Bodenextrakte aus den Bodensäulenschichten untersucht. Dabei sollte nicht nur der sorbierte Anteil an MCB im Boden aufgeklärt werden, sondern auch die Menge des irreversibel gebundenen MCB-Anteils. Die Ergebnisse der Extraktion sind in der Abb. 38 für beide Konzentrationsstufen zusammengefasst. Die abgebildete mittlere adsorbierte MCB-Konzentration auf der Ordinate ergibt sich aus der Doppelbestimmung der Proben. Dabei wurde die ermittelte Konzentration unter Beachtung der Bodeneinwaage auf mg kg^{-1} normiert. Mit der Untersuchung der Bodenextrakte lassen sich, ähnlich den zuvor beschriebenen Ergebnissen aus der Sorption und Desorption, sowohl Unterschiede zwischen den beiden Konzentrationen als auch zwischen den einzelnen Böden herausstellen. Bei den

ermittelten Ergebnissen liegen die mittleren adsorbierten MCB-Konzentrationen aus den Bodenextrakten der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration stets etwas höher als diejenigen der niedrigeren Konzentration. Auffällig sind dabei die Ergebnisse des Bodens 2.1, welche bei der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration 10-mal höher sind als die der $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration. Für die Böden 2.3 und 2.4 sind die Unterschiede zwischen den Konzentrationsstufen nicht ganz so hoch und belaufen sich auf die Faktoren 2,5 für Boden 2.3 und 1,6 für Boden 2.4.

Die Proben der beiden Konzentrationsstufen des Bodens 2.2 und die Probe aus der Konzentrationsstufe $100 \mu\text{g L}^{-1}$ des Bodens 5M konnten auf Grund von technischen Problemen nicht gemessen werden.

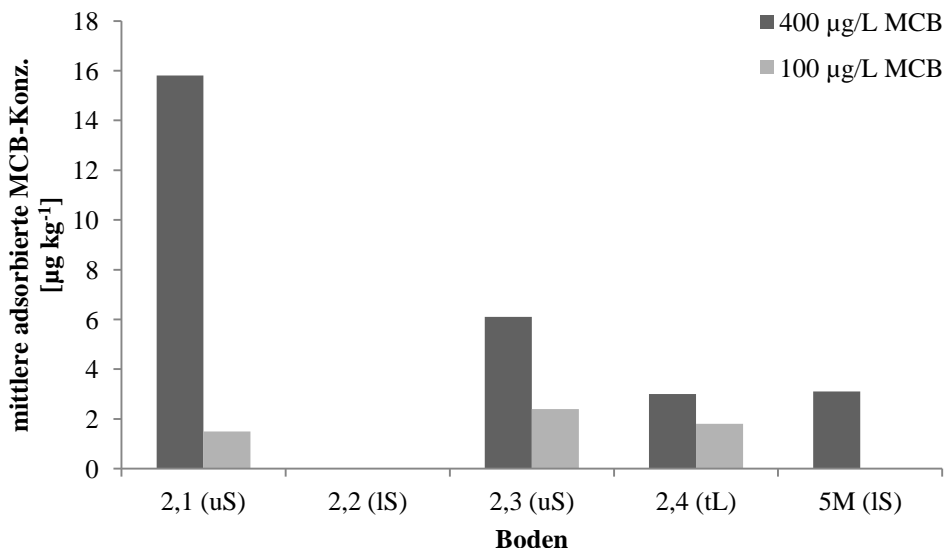


Abbildung 38: Vergleich der Ergebnisse der Bodenextrakte zwischen den Konzentrationen ($400 \mu\text{g L}^{-1}$; $100 \mu\text{g L}^{-1}$) aus den 100 g Säulenschichten als mittlere adsorbierte MCB-Feststoffkonzentrationen normiert auf einen kg Boden

Innerhalb der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration ist die höchste adsorbierte MCB- Konzentration im Boden 2.1, gefolgt von Boden 2.3 zu verzeichnen. Die Konzentrationen in den Böden 5M und 2.4 sind dagegen nahezu gleich. Eine eindeutige Aussage über die höchste Sorption in einem Boden ist anhand dieser Ergebnisse aufgrund fehlender Werte jedoch nicht abschließend möglich.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit von MCB-Sorptionsuntersuchungen durch einen Säulenversuch werden in den Abbildungen 38 und 39 die Ergebnisse von Desorption und Extraktion je aus $400 \mu\text{g L}^{-1}$ und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentrationen neben den Ergebnissen der Sorption zusammenfassend betrachtet. Ausgehend von der allgemeinen Annahme eines

Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes sollten die Summen aus der Desorption und Extraktion die Konzentration der ermittelten Sorptionsraten der Böden abbilden. Bei Betrachtung der einzelnen Ergebnisse (Sorption, Desorption, Extraktion) aus den Säulenversuchen mit $400 \mu\text{g L}^{-1}$ MCB-Konzentration wird ersichtlich, dass diese Annahme für keinen der Böden zutrifft. Hier betragen z.B. die Desorptionsmengen der Böden 2.2 und 2.3 nahezu das Zweifache der für sie ermittelten Sorptionsmengen. Die Desorptionsmenge des Bodens 5M ist zwar etwas geringer als die der Böden 2.2, 2.3 und 2.4, trotzdem liegt sie über dem Wert der ermittelten Sorptionsmenge. Auch bei Boden 2.1, wo die Desorptionsmenge kleiner ist als die der Sorption, trifft die Annahme nicht zu, da die Summe aus Desorption und Extraktion nicht äquivalent zur Sorptionssumme ist. Dazu muss vermerkt werden, dass der Vergleich des Bodens 2.1 mit den anderen Böden eher schwierig ist, da sich die Desorptionsmenge hier, im Gegensatz zu den übrigen Böden, nur aus dem ersten Desorptionsschritt zusammensetzt, anstelle von drei Desorptionsschritten. Dennoch ist die Desorptionsmenge nach dem ersten Desorptionsschritt im Vergleich zu den anderen Böden am geringsten.

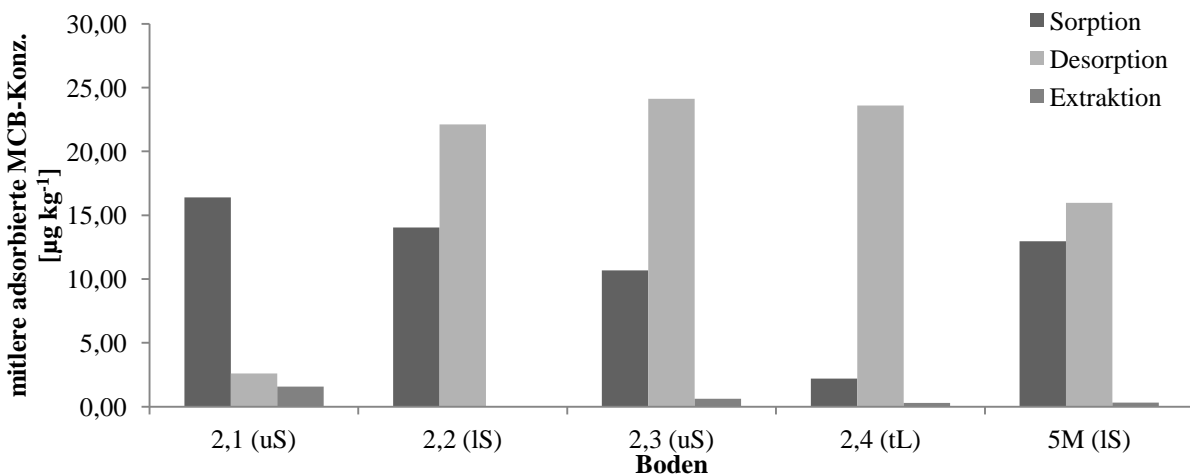


Abbildung 39: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche aus dem Säulenexperiment für die Konzentration $400 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden

Eine mögliche Ursache für die Diskrepanz zwischen dem zu erwartenden Verhältnis aus der Desorption und Extraktion und dem tatsächlich ermittelten Verhältnis könnte in dem Haftwasser liegen, in welchem sich nach dem ersten Desorptionsschritt noch Reste an MCB aus der Zugabelösung befanden. Wird der erste Desorptionsschritt bei dem Vergleich von Sorption mit Desorption und Extraktion weggelassen (Abbildung 38), fällt auf, wie stark dieser ins Gewicht fällt und die Summe aus Desorption und Extraktion beeinflusst. Mit

Ausnahme von Boden 2.4 ist hier bei allen Böden die Summe aus Desorption und Extraktion geringer als die Sorptionsmenge. Für den abschließenden Vergleich kann der erste Desorptionsschritt jedoch nicht vernachlässigt werden, da der Anteil des Haftwassers und die davon tatsächlich bereinigte desorbierte Menge nicht genau abgeschätzt werden konnte.

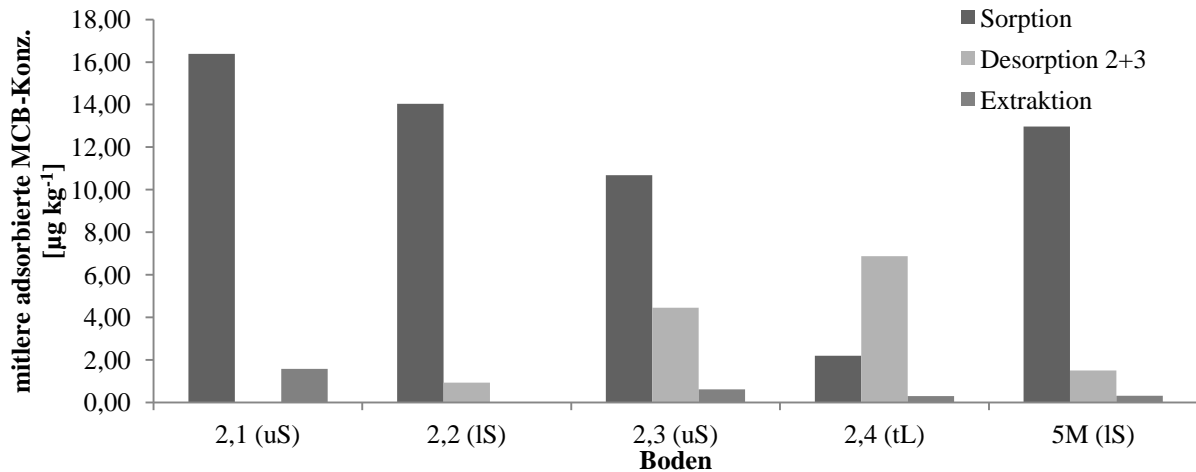


Abbildung 40: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche (nur unter Beachtung des Desorptionsschritts 2 und 3) aus dem Säulenexperiment für die Konzentration $400 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden

Die Summe aus der desorbierten und extrahierten MCB-Menge variiert bei der $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration wie auch schon bei den Versuchen mit der $400 \mu\text{g L}^{-1}$ Konzentration. Der Vergleich der Abbildungen 39 und 40 miteinander verdeutlicht auch hier den Einfluss des ersten Desorptionsschrittes.

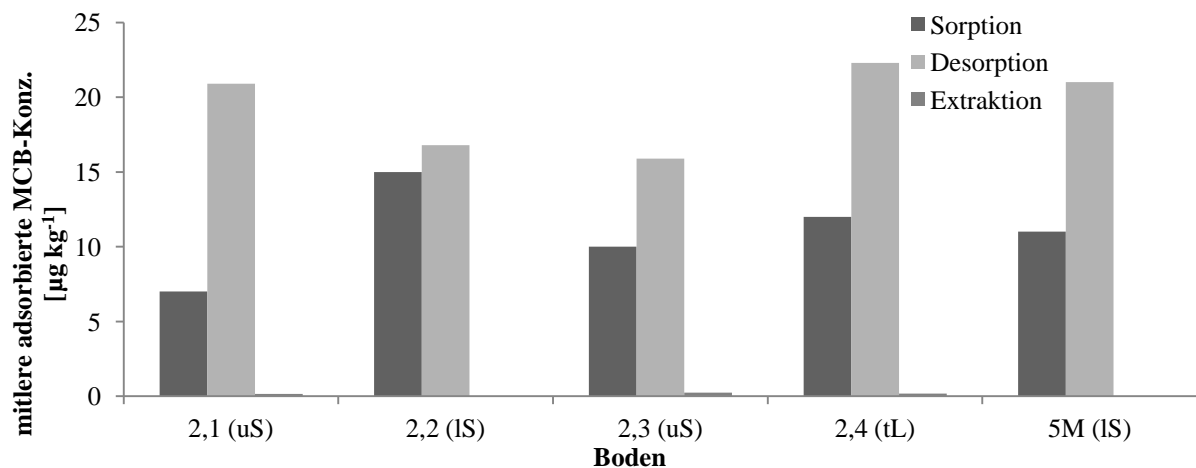


Abbildung 41: Vergleich zwischen den mittleren MCB-Konzentrationen der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche aus dem Säulenexperiment für Zugabekonzentration von $100 \mu\text{g L}^{-1}$ normiert auf einen kg Boden

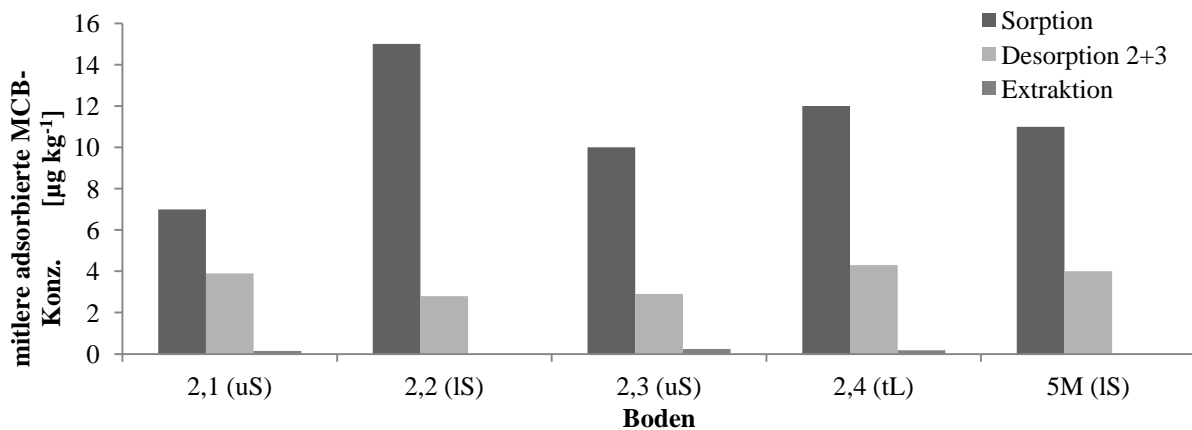


Abbildung 42: Vergleich zwischen der mittleren MCB-Menge der Bodenextrakte, Sorptions- und Desorptions-Versuche (nur unter Beachtung des Desorptionsschritts 2 und 3) aus dem Säulenexperiment für Zugabekonzentration von $100 \mu\text{g L}^{-1}$, normiert auf einen kg Boden

4.2.3 Gesamtbetrachtung Sorption

In den Versuchen konnte im Allgemeinen eine nur sehr schwache Sorption beobachtet werden. Im Säulenversuch wurden in beiden Konzentrationsstufen $<10\%$ der Schadstoffe am Boden sorbiert/gehalten. Die Sorption von VOCs am Boden kann nach Serrano und Gallego (2006) wie folgt beeinflusst werden:

- Eigenschaften der VOCs
- Oberflächeneigenschaften des Sorbenten (Huminsäure und Tonminerale)
- Boden-pH

Serrano und Gallego führten Batch-Sorptionsstudien mit 25 VOCs an unterschiedlichen Böden durch. Sie konnten für MCB ebenfalls eine nur sehr schwache Sorption (10-15 %) feststellen und begründeten dies mit dem hydrophilen Charakter von Tonmineralen. Die aktiven Bindungsplätze von Tonmineralen sind vorzugsweise mit Wassermolekülen belegt, welche den Anteil an Bindungsplätze für VOCs reduzieren (Serrano und Gallego, 2006). Ähnliche Ergebnisse konnten auch von Unger et al. (1996) bei Sorptionsuntersuchungen mit BTEX an wassergesättigten Böden festgestellt werden. Damit decken sich die Ergebnisse mit der schwachen Sorption des MCB in dieser Arbeit.

Von der makroskopischen Ebene betrachtet benötigt das Adsorbat eine bestimmte Zeit, um von der flüssigen Phase zu den Adsorptionsstellen an einem porösen Sorbenten wie Boden

oder Sediment zu gelangen. Ein Fluid-Film um beispielweise einen Bodenpartikel sowie makro- und mikroskopische Diffusionsresistenz können die Adsorption verhindern (Valsaraj, 1999).

In Studien von Qin et al. (2010) und Thlbaud et al. (1993) konnte ebenfalls die Sorptionskonkurrenz zwischen MCB und Wasser am Boden aufgezeigt werden. Sie zeigten in ihren Arbeiten, dass der Wassergehalt des Bodens und der Anteil an organischer Substanz Auswirkungen auf die Auswaschung von MCB haben kann. Eine Erhöhung der organischen Substanz von 0,4 % auf 5,4 % im Boden führte zu einer stärkeren Sorption von MCB und dementsprechend zu einer schlechteren Auswaschung/Verlagerung (Qin et al., 2010).

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche fanden bei maximaler Wassersättigung des Bodens statt. Eine weitere Versuchsreihe mit einer geringeren Wassersättigung des Bodens kann demnach zu einer Erhöhung der Sorption des MCB am Boden führen. Außerdem können die hohen Fließgeschwindigkeiten in den Säulen und auch durch die hohen Turbulenzen beim Schütteln im Bachversuch die Sorption der Chlorbenzole erschwert haben.

Blad et al. (2012) führten Experimente zum Schadstofftransport im Boden von 1,3-DCB und Mischungen von verschiedenen Chlorbenzolen durch. Sie untersuchten unter Anderem den Einfluss der Fließgeschwindigkeit beim Schadstofftransport. Dabei zeigte sich, dass bei einer schnellen Flussrate der Schadstofftransport am schnellsten ist, eine cyclische Flussrate jedoch größere Anteile der Schadstoffe transportiert. Beide Systeme führten zu einem wesentlich höheren Schadstofftransport wie das System mit einer niedrigen Flussrate. Auch Hyun et al. (2010) und Kuntz und Grathwohl (2009) konnten zeigen, dass bei höherem Zustrom die Schadstoffe mit einer höheren Rate vom Sediment ins Wasser übergehen, verglichen mit einem niedrigen Zustrom.

Weitere Faktoren können die Sorption und damit den Schadstofftransport im Boden beeinflussen. So befinden sich im Untergrund des Industrieparks teils sehr hohe Konzentrationen an Schwermetallen im Boden und Grundwasser. Sun und Zhou (2010) zeigten in Ihrer Studie mit 1,4-DCB, dass Schwermetalle wie Cd oder Cu die Sorption hemmen können. Sie erklären dies mit der Ausbildung von Hydrationsmänteln aus dicht gelagertem Wasser um das Schwermetall, welche dann um Sorptionsplätze mit dem 1,4-DCB konkurrieren (Sun und Zhou, 2010).

In einem Säulenversuch zur Bestimmung der Biologischen Abbaubarkeit von Chlorbenzolen konnte nachgewiesen werden, dass bis zu 90 % des Chlorbenzols mikrobiologisch im Boden

abgebaut wurden (Cottin and Merlin, 2010). Bei der Untersuchung des Sickerwassers konnten erst nach zwei Monaten erste Gehalte der Schadstoffe im Sickerwasser bestimmt werden. Vergleichbare Ergebnisse konnte auch von Guerin (2010) erzielt werden. In den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde der Verbleib der Schadstoffe bei einer wesentlich höheren Fließgeschwindigkeit des Wassers bestimmt. Dementsprechend erlangt die biologische Abbaubarkeit in den hier durchgeführten Versuchen keine hohe Relevanz.

Fraglich ist es noch, wie hoch die Verluste durch Verflüchtigung der Chlorbenzole während der Versuchsdurchführungen waren. Brahishi et al. (2002) wollten in ihren Studien im Säulenversuch den mikrobiologischen Abbau des MCB untersuchen. Sie konnten feststellen dass bereits nach wenigen Tagen der größte Verlust an MCB durch Verflüchtigung stattfand, (Brahishi, 2002). Die Ergebnisse der durchgeführten Sorptionsversuche mit MCB zeigen ebenfalls einen sehr hohen Verlust, welcher höchst wahrscheinlich durch die Verflüchtigung des Schadstoffes während der Versuchsdurchführung stattgefunden hat. Zukünftige Säulenversuche mit MCB sollten in einem möglichst geschlossenen System stattfinden. Durch eine Analyse der Luft im System könnten dann die verflüchtigten Mengen an MCB bestimmt werden.

4.2.4 Batch-Desorptionsversuche an Proben vom IPH

Die Versuche zeigen an beiden verwendeten Bodensubstraten eine vollständige Lösung der Schadstoffe. Im sandigen Substrat (Abbildung 43) wurden bereits nach 2 Schüttelvorgängen die gesamten Mono- und Dichlorbenzole mit dem Eluat gelöst und aus den Säulen ausgewaschen. Der höhere Gehalt des Bodens an 1,2-DCB hatte keinen Einfluss auf den Lösungsprozess.

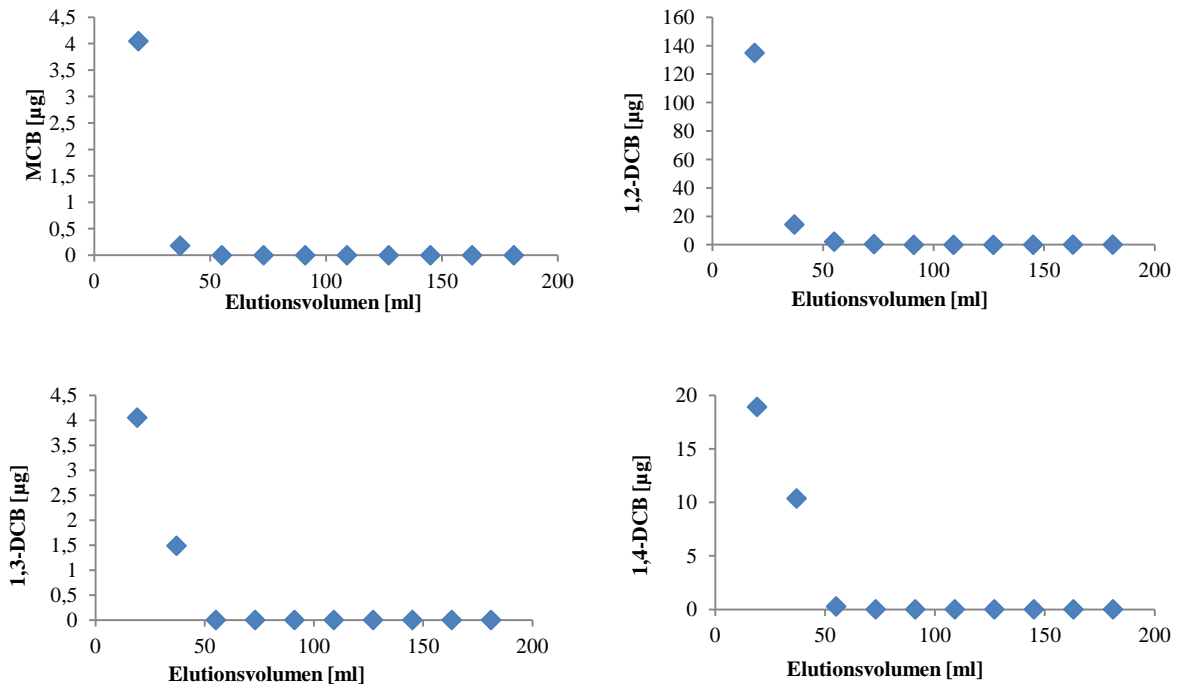


Abbildung 43: Desorption der Schadstoffe MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB und 1,4-DCB von Versuchsboden BK2.1 (9-9,7m)

An dem sandig-lehmigen Substrat (Abbildung 44) ist nach dem zweiten Schüttelvorgang der Lösungsprozess größtenteils abgeschlossen. Hier werden jedoch größere Unterschiede im Zeitverlauf des Lösungsprozesses zwischen Mono- und Dichlorbenzolen sichtbar. Während der Lösungsprozess beim MCB bereits nach 5 Schüttelvorgängen weitgehend beendet ist, weisen die DCBs erst nach ca. 15 Schüttelvorgängen ein Ende im Lösungsprozess auf. Am Beispiel des 1,4-DCB ist zu sehen, dass nach 10 Schüttelvorgängen die gelösten Konzentrationen gegen Null laufen. Dies konnte auch in einer Studie von Valsaray et al. (1999) an 1,4-DCB beobachtet werden. Auch bei ihnen verliefen die 1,4-DCB-Konzentrationen im Bodeneluat nach dem zehnten Schüttelvorgang gegen Null.

Das TCB weist die stärkste Bindung am Boden auf und ist noch am Ende des Versuches nach 22 Schüttelvorgängen analytisch nachweisbar.

Eine mit Methanol durchgeführte Extraktion am Ende des Versuches konnte keine weiteren Chlorbenzole mehr nachweisen. Dementsprechend hatten sich alle Chlorbenzole (bis unter die analytische Nachweisgrenze) durch das Schütteln mit 0,01 Mol CaCl_2 -Lösung gelöst.

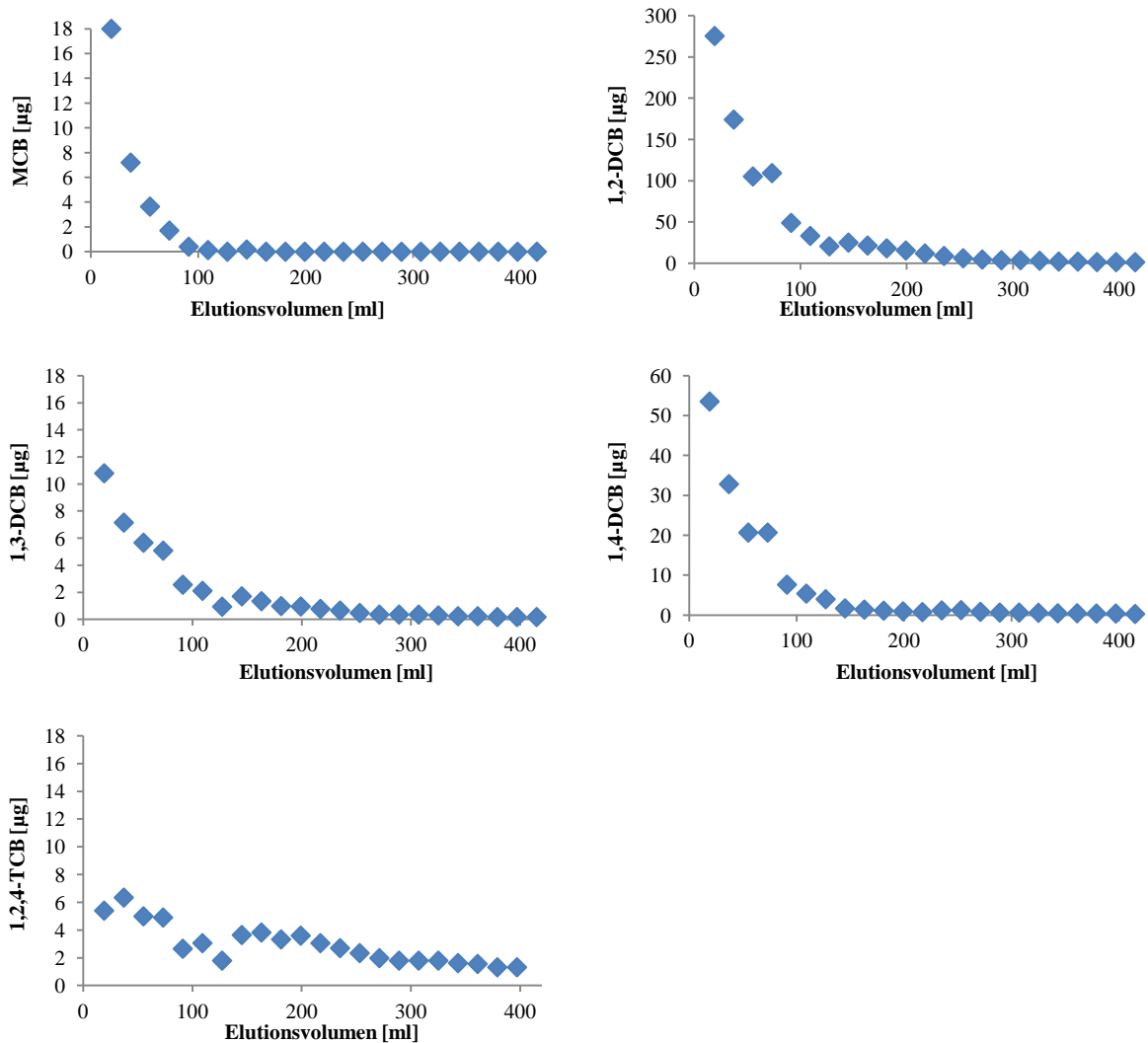


Abbildung 44: Desorption der Schadstoffe MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB und 1,2,4-TCB von Versuchsboden BK2.4 (10,5-12m)

Der Verlauf der Konzentration von 1,2,4-TCB weist auch zu Ende des Versuches noch geringe Mengen des Schadstoffs im Eluat auf.

Die Sorption am Boden wird durch eine höhere Chlorierungsstufe begünstigt (Paya-Perez et al., 1991). Das bestätigen die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche für MCB, DCB und TCB. Während die Auswaschung des MCB stets nach wenigen Schüttelvorgängen beendet war, konnten die TCB noch bei Versuchsende in Spuren im Eluat nachgewiesen werden.

Sharer et al. (2003) untersuchten wie sich die Dauer der Sorption auf die Sorptionsstärke auswirkt. Sie konnten zeigen, dass 24 Stunden oder 14 Monate Sorptionszeit keinen signifikanten Einfluss auf die Stärke der Sorption und damit die Desorption haben. Sie konnten in Ihrer Studie an vier verschiedenen Böden zudem nachweisen, dass der Desorptionsprozess nach 24 bis 80 Stunden weitestgehend abgeschlossen ist.

4.2.5 Säulen-Desorptionsversuche an Proben vom IPH

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Säulen-Desorptionsversuche mit den Böden BK2.4 aus 4,6-5,5 m und 10,5-12 m in den Abbildungen 45-52 dargestellt und diskutiert.

BK2.4 (4,6-5,5)

Nach einer Durchflussmenge von ca. 4.000 ml CaCl_2 -Lösung durch die Säulen ist das gesamte Monochlorbenzol im Boden gelöst und ausgewaschen (Abbildung 45).

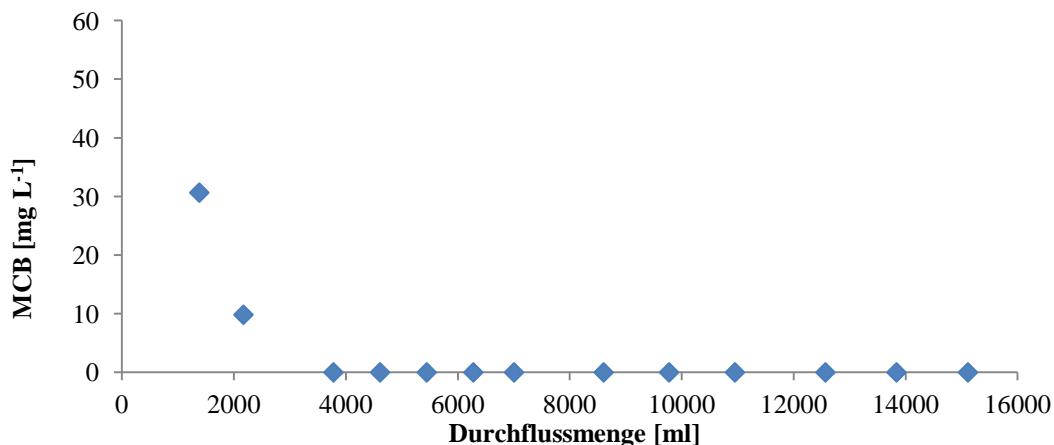


Abbildung 45: Konzentrationsverlauf von MCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (4,6-5,5)

Abbildung 46 zeigt den Verlauf der Auswaschung von 1,4-DCB. Dabei wird bis 4.000 ml Durchflussmenge der CaCl_2 -Lösung ein Maximum an Lösung des Stoffes erreicht. Daraufhin sinken die Lösungsanteile in der CaCl_2 -Lösung bis sie bei einer Durchflussmenge von ca. 11.000 ml gegen Null laufen. Für 1,2-DCB zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf (siehe Abb. 46). Es kommt ebenfalls bis 4.000 ml Durchflussmenge CaCl_2 -Lösung zu einer Erhöhung der Konzentration in Lösung. Daraufhin fallen auch hier die Konzentrationen abrupt von ca. $500 \mu\text{g L}^{-1}$ auf unter $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ab. Der Lösungsvorgang von 1,2-DCB konnte auch nach 15.000 ml Durchflussmenge nicht vollständig abgeschlossen werden. Die gemessenen Konzentrationen in Lösung liefen jedoch gegen Null.

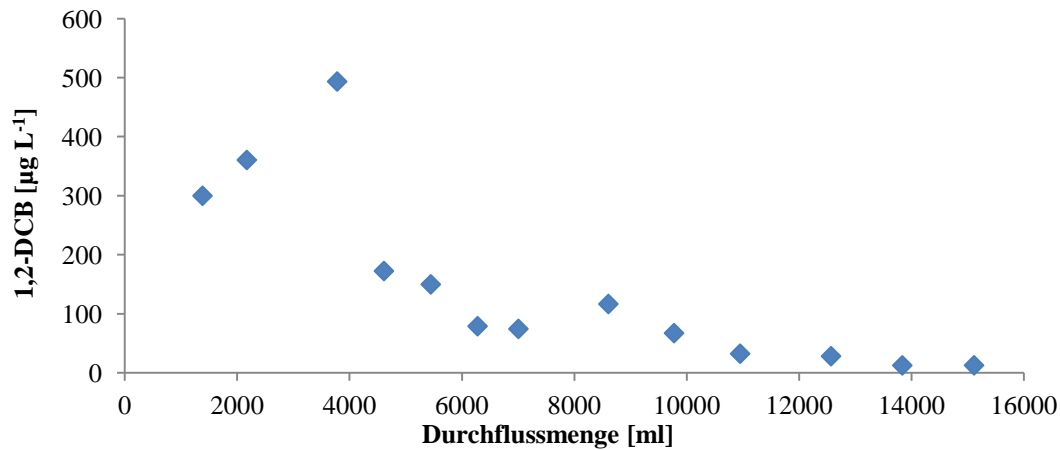


Abbildung 46: Konzentrationsverlauf von 1,2-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (4,6-5,5)

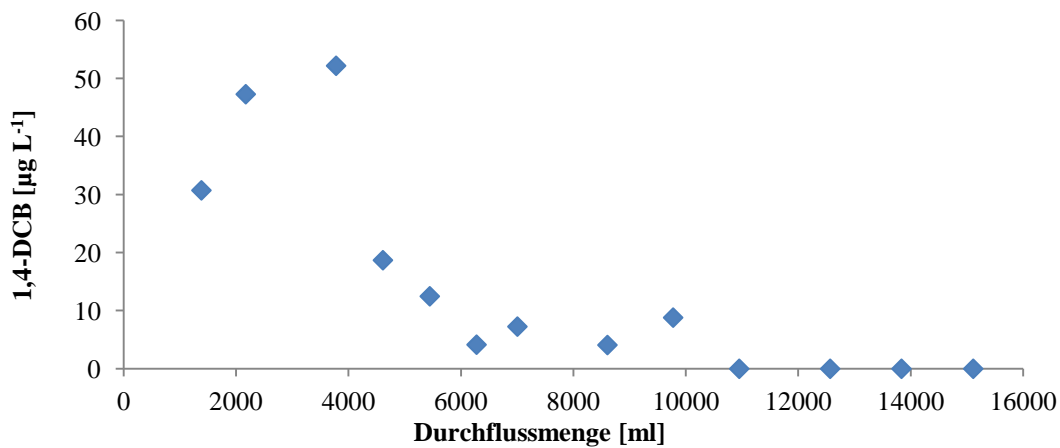


Abbildung 47: Konzentrationsverlauf von 1,4-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (4,6-5,5)

Die leichten Unterschiede im Lösungsverlauf von 1,2-DCB und 1,4-DCB kommen auf Grund der unterschiedlich starken Belastung des Bodens mit diesen Stoffen zustande. Der Boden wies mit 160 mg kg^{-1} 1,2-DCB eine sehr hohe Belastung, verglichen mit dem 1,4-DCB, auf (vgl. Tabelle 21; Kapitel 4.1.3.3), was die höhere Lösungszeit erklärt.

Die am Ende des Versuches durchgeführten Methanol-Extrakte der einzelnen Bodenschichten der Säule bestätigten eine vollständige Auswaschung des MCBs und der Dichlorbenzole. Es konnten keine Spuren der Schadstoffe mehr im Lösemittelextrakt nachgewiesen werden. Die schnelle Auswaschung/Desorption kann sich aufgrund der Beschaffenheit des Bodensubstrates erklären. Es handelt es sich um einen sandig, kiesigen Boden, welcher auf eine Korngröße von 5 mm gesiebt wurde. Bei den gemessenen Schadstoffen im Eluat wird es

sich hauptsächlich um porenbundene oder an der Oberfläche adsorbierte, leicht lösliche Anteile handeln.

Werden die Ergebnisse auf den Untergrund des IPH übertragen, so kann von einem schnellen Schadstofftransport über das Grundwasser im Bereich der Belastung an BK2.4 (4,6-5,5 m) ausgegangen werden. Die Schadstoffe im Substrat werden durch das durchfließende Grundwasser „aufgenommen“ und in Richtung der Sanierungsbrunnen transportiert.

BK2.4 (10,5-12)

Die Abbildungen 48 - 52 zeigen die gemessenen Konzentrationen von Mono-, Di- und Trichlorbenzol im Eluat am Boden BK2.4 in 10,5-12m Tiefe. Trotz einer unterschiedlich hohen Belastung mit Dichlorbenzolen zeigt sich bei der Betrachtung der Durchflussmenge ein ähnlicher Konzentrationsverlauf. Bis zu einer Durchflussmenge von 15.000 ml sind die Dichlorbenzole weitestgehend gelöst und ausgewaschen (Abbildung 48-50).

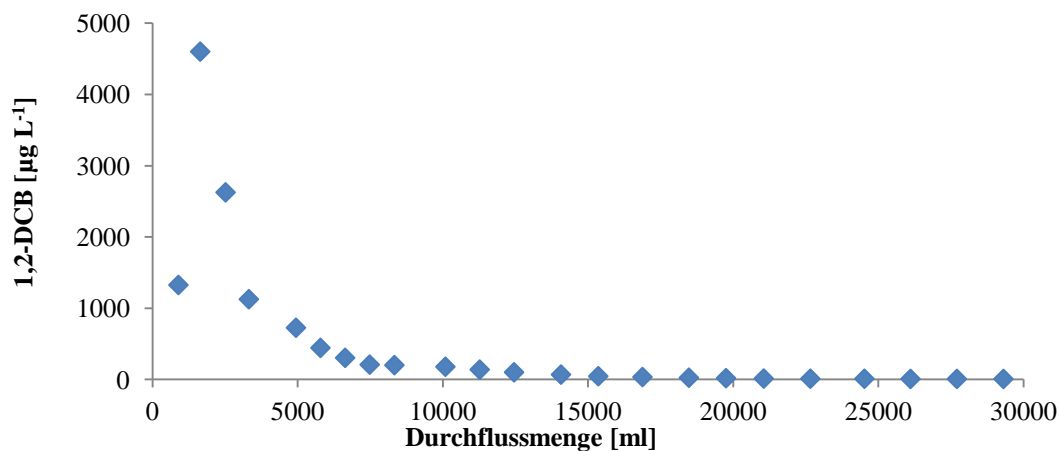


Abbildung 48: Konzentrationsverlauf von 1,2-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (10,5-12)

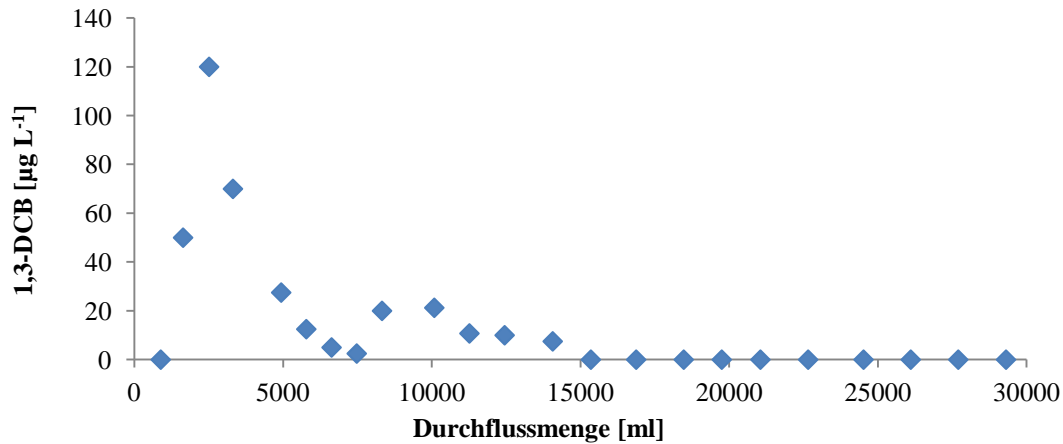


Abbildung 49: Konzentrationsverlauf von 1,3-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (10,5-12)

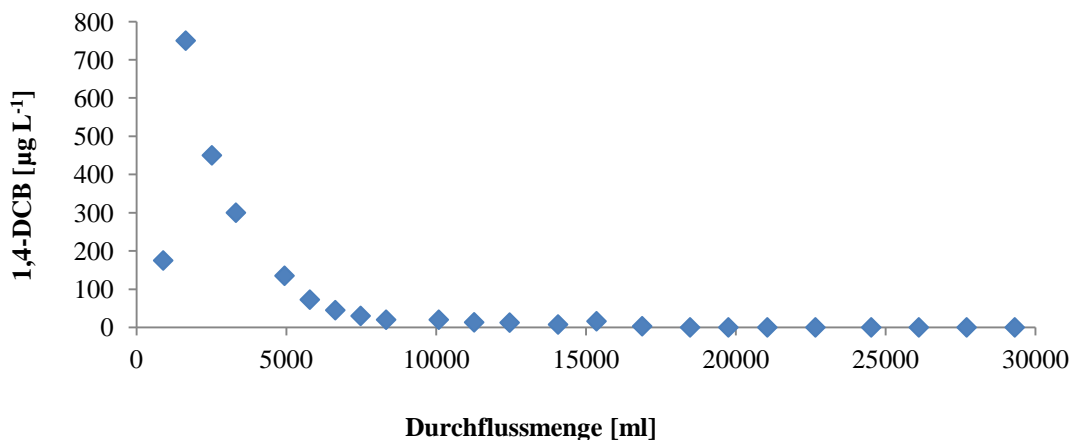


Abbildung 50: Konzentrationsverlauf von 1,4-DCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (10,5-12)

Die Schadstoffverläufe der drei Dichlorbenzole zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Es kommt zu einem Anstieg in den Eluatkonzentrationen bis ca. 2.000 ml Durchflussmenge. Danach sinken die Konzentrationen im Eluat und gehen ab einer Durchflussmenge von 15.000 ml gegen Null. Der größte Teil aller Dichlorbenzole ist ab einer Durchflussmenge von 5.000 ml gelöst und ausgewaschen. Verglichen mit den Schüttleversuchen findet die Lösung/Auswaschung der Dichlorbenzole im gleichen Zeitfenster statt. Nach ca. 7 Tagen war in beiden Versuchsdesigns der Großteil der Schadstoffe gelöst und ausgewaschen.

Auf Grund seiner schlechteren Wasserlöslichkeit und stärkeren Bindungseigenschaften am Boden zeigt sich für 1,2,4-TCB, verglichen mit MCB und DCB, ein langsamerer Lösungsverlauf. Bis zu einer Durchflussmenge von 2.000 ml CaCl_2 wird kein 1,2,4-TCB gelöst. Ab 2.000 ml Durchflussmenge kommt es zur ersten Lösung von TCB. Diese hält sich bis 8.000 ml konstant und steigt dann von ca. $40 \mu\text{g L}^{-1}$ auf $100 \mu\text{g L}^{-1}$ an. Nach 15.000 ml Durchflussmenge kommt es zu einem Abfall der Konzentrationen in Lösung auf das

ursprüngliche Niveau. Bis zum Versuchsende nach 30.000 ml Durchflussmenge konnten noch geringe Konzentrationen an TCB im Eluat nachgewiesen werden (Abbildung 51). Gess und Pavlostathis (1997) erreichten in ihren Desorptionsstudien mit Sedimenten nur eine Desorption von 17% nach 62 Tagen, bzw 33 Desorptionsschritten im Batch-Versuch mit 1,2,4-TCB.

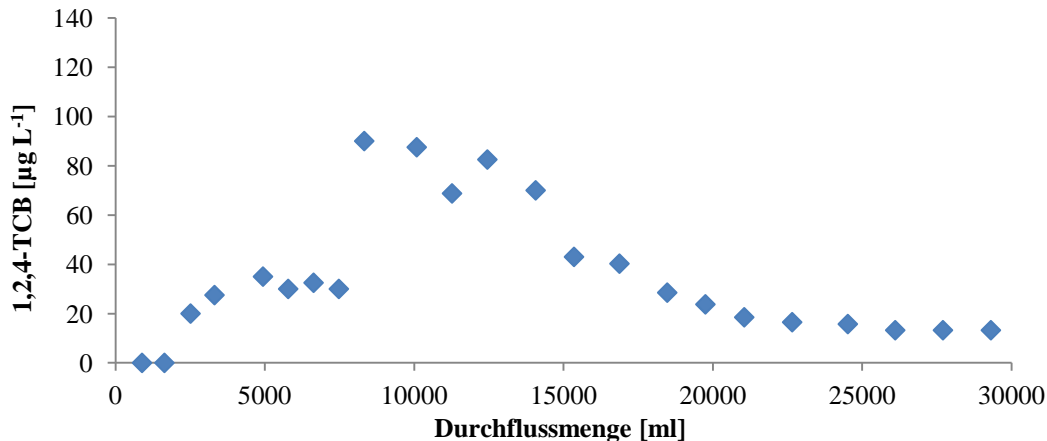


Abbildung 51: Konzentrationsverlauf von 1,2,4-TCB mit steigender Durchflussmenge an Boden BK2.4 (10,5-12)

MCB weist wie auch in den Versuchen an Boden BK2.4 (10,5-12) eine sehr schnelle Lösung/Auswaschung aus der Säule auf (Abbildung 50). Wie auch bei dem Sandboden kommt es bei dem schluffigen Lehm zu einer kompletten Auswaschung nach ca. 4.000 ml Durchflussmenge. Dementsprechend scheint das Bodensubstrat hier keinen Einfluss auf die Stärke der Bindung des Monochlorbenzols zu haben. Die Studie von Quin et al. (2010) zeigte eine vergleichbar schnelle Lösung von MCB im Säulenversuch. Je nach Versuchsbedingungen konnte, wie auch in der vorliegenden Arbeit, nach wenigen Tagen das MCB größtenteils gelöst bzw. verlagert werden. In dieser Studie wurde die Lösung des MCBs über verschiedene Dampfdurchflüsse durch die Säulen erzielt. Die Bodenkörnung hat einen großen Einfluss auf die Auswaschung von Schadstoffen. Je grobkörniger das Substrat, desto besser die Fließwege für das Wasser. Das wiederum führt zu einer besseren Auswaschung der Schadstoffe (Quin et al., 2010).

Am Ende der Versuche konnte kein MCB mehr in den einzelnen Bodenschichten der Säulen nachgewiesen werden. In Abbildung 52 ist zu erkennen, dass bereits am vierten Tag, nach weniger als 5.000 ml Durchflussmenge, keine Monochlorbenzole mehr ausgewaschen

wurden. Auch die Dichlorbenzole wurden zu über 98% ausgewaschen. Das TCB konnte über die Versuchszeit zu ca. 79% aus den Säulen ausgewaschen werden. Die übrigen 21 % verteilten sich auf die drei Bodenschichten in der Säule, wovon 14 % in der belasteten Bodenschicht verblieben und jeweils 3 % und 4 % in die beiden folgenden Bodenschichten verlagert wurden.

Das Beispiel an der Proben BK2.4 (10,5-12) kann nicht ohne Weiteres auf den Untergrund des IPH übertragen werden. Um ein Durchfließen des Eluates durch die Säule zu gewährleisten, musste der Versuchsboden mit 100 g Quarzsand gemischt werden. Somit konnte der Boden durchflossen und die Schadstoffe konnten mitgeführt werden. Im Gelände könnten die Schadstoffe nur von der Oberfläche der Bodenschicht, durch vorbeifließendes Grundwasser, gelöst werden, da ein Durchfluss der Tonschicht nur sehr schwer möglich ist.

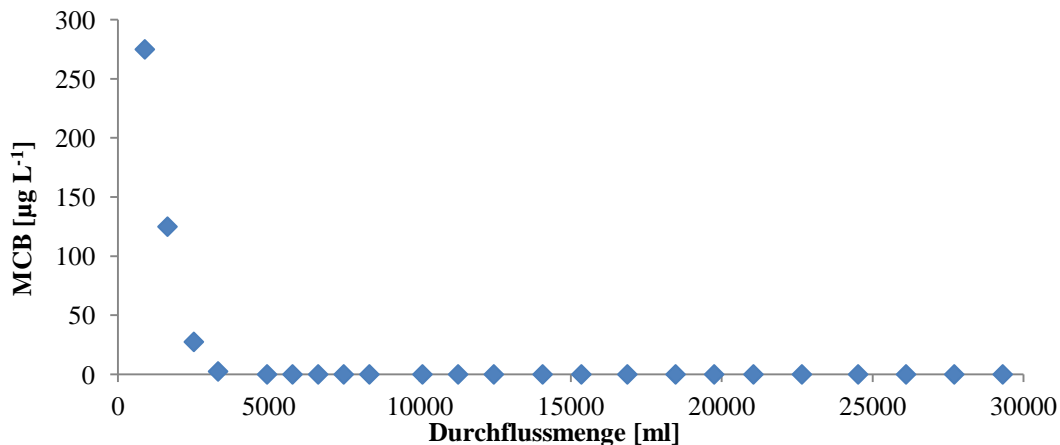


Abbildung 52: Konzentrationsverlauf von MCB mit steigender Durchflussmenge an LUFA-Böden

4.2.6 Gesamtbetrachtung Desorption

In den Versuchen zur Sorption von niedrig chlorierten Chlorbenzolen konnte beobachtet werden, dass zu einer nur geringen Sorption der Schadstoffe mit $\log K_D$ -Werten meist <1 an den Böden kommt. Die Desorptionsversuche wurden an Teils hoch belasteten Böden mit Chlorbenzolen durchgeführt. Es kam jedoch immer zu einer sehr schnellen Auswaschung der Schadstoffe. Mit steigendem Chlorierungsgrad der Chlorbenzole verlängerte sich auch die Zeit bis zur vollständigen Auswaschung der Schadstoffe aus den Böden. Während das MCB bereits nach einer Durchflussmenge von ca. 4.000 ml CaCl_2 -Lösung ausgewaschen war, konnte das 1,2,4-TCB noch am Versuchsende nach einer Durchflussmenge von ca. 30.000 ml CaCl_2 -Lösung in Spuren analytisch nachgewiesen werden. Es gibt viele Faktoren welche die

Sorption und Desorption von Schadstoffen am Boden beeinflussen können. An dieser Stelle können beispielsweise die Zeit, Temperatur und der Anteil bodenbürtiger organischer Substanz genannt werden (vgl. Cunningham et al. 2004, He et al. 2016, Sennour et al. 2009, Loannis et al., 2006). Diese Aspekte haben aber auf die Beurteilung des Schadstofftransportes im Untergrund des IPH keinen großen Einfluss.

4.2.7 Säulenversuche mit reinem Chlorbenzol am LUFA-Boden

Die Versuche mit reinem Chlorbenzol wiesen keine wesentlichen Unterschiede im Transportverlauf, verglichen mit den vorherigen Versuchen, auf. Bei der Durchführung des Versuches wurde das MCB als „See“ in die Säule eingebracht. Es sollte ein Schadensfall simuliert werden, wo große Mengen Chlorbenzol in den Boden gelangen. Auf Grund der schlechten Wasserlöslichkeit von reinem MCB wurde ein sehr langsamer Transport erwartet. Es kam jedoch bereits nach einer Durchflussmenge von 1.200 ml zu einer hohen Auswaschung über das Eluat. Nach 5 Tagen, bzw. einer Durchflussmenge von ca. 3.000 ml wurden die maximalen Konzentrationen von 600 mg L^{-1} erreicht. Ab einer Durchflussmenge von ca. 16.000 ml konnten nur noch Spuren an MCB im Eluat nachgewiesen werden (Abbildung 53).

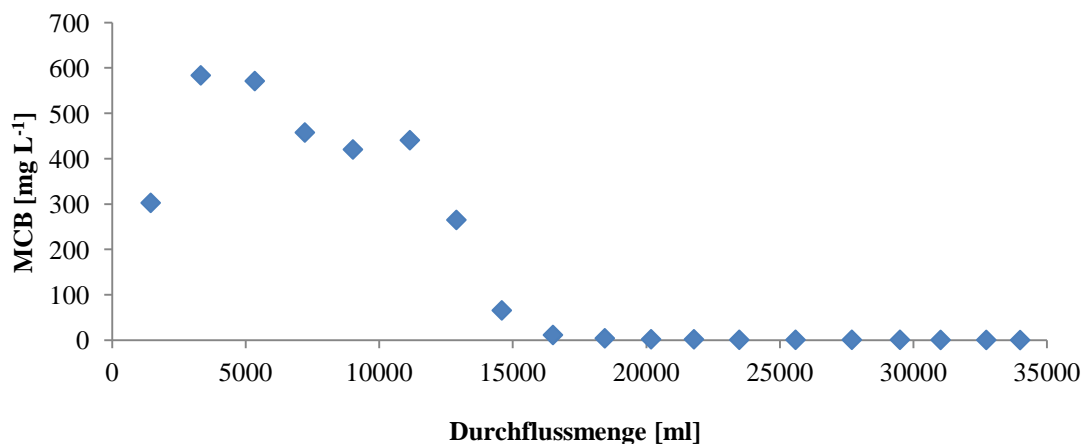


Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von MCB bei steigender Durchflussmenge

Die Konzentrationen im Eluat von bis zu 600 mg L^{-1} lagen leicht oberhalb der Wasserlöslichkeit von MCB. Der MCB-„See“ in der Säule wurde demnach durch das anströmende Wasser in Fließrichtung transportiert. Der Transport erfolgte ohne weitere Sorptionsprozesse an den verschiedenen Bodenschichten in der Säule. Nach der Durchflussmenge von ca. 35.000 ml CaCl_2 konnten nur noch Spuren an MCB in einzelnen

Bodenschichten der Säule nachgewiesen werden. Demnach kam es zu einer vollständigen Auswaschung des Monochlorbenzols aus der Säule.

5. Schlussfolgerung

Durch die Erkenntnisse der Bohrkampagnen konnte der Ursprung der Schadstofffahne mit Chlorbenzolen innerhalb eines kleinen Gebietes um das Gebäude C738, nördlich der Grundwassermessstelle 76N1 eingegrenzt werden (vgl. Abb 28 Kapitel 2.1.4). Die im Rahmen der Bohrkampagne II für das Bohrloch 4 (BK2.4) ermittelten Konzentrationen an 1,2-DCB im Grundwasser weisen auf einen Hotspot hin. Sie können die Summe der geförderten Frachten im Einzugsgebiet der Brunnen 19N1 und 56N1/N3 ansatzweise erklären. Im Verlauf der Bohrkampagnen konnte kein neuer Hotspot für MCB lokalisiert werden. Die Gesamtmenge an MCB im Grundwasser des Untersuchungsgebietes der Bohrkampagne II wurde mit ca. 23 kg MCB angenommen. Jedoch konnte ein stetig steigender Verlauf der gemessenen Konzentrationen der Chlorbenzole in Richtung GWM 76N1 gezeigt werden. Von dort ausgehend kann, bei der Annahme einer Belastung des Grundwassers mit 30 mg L^{-1} MCB an GWM 76N1 und einer Fläche von $20 \times 30 \text{ m}$ bei einer Tiefe von 6 m und einer Porosität des Bodens von 20 % eine Belastung von ca. 22 kg angenommen werden. Bei einer Fließgeschwindigkeit des Grundwassers von 1 m d^{-1} käme somit eine Fracht von ca. 270 kg a^{-1} zustande. Anhand dieser Rechnung/Annahme könnten bereits 53 % der Herkunft der geförderten MCB-Frachten für 2014 an 19N1 und 56N1 (GWL1) aufgeklärt werden.

Auf Grundlage der gesammelten und erzeugten Daten ist es nicht möglich, eine genauere Bilanzierung der Schadstoffe zu erstellen. Werden jedoch die geförderten Frachten aus dem Einzugsbereich des Untersuchungsgebietes von 2002-2014 betrachtet, kann das Ausmaß der Belastung im Untergrund erahnt werden. In diesem Zeitraum wurden von den Brunnen 56N1, 56N3 und 19N1 ca. 16.000 kg Chlorbenzole aus dem GWL1 (50 %) und dem GWL2.1 (50 %) gefördert.

Angenommen, die Belastung des Untergrundes bestehe seit 50 bzw. 100 Jahren und die Konzentrationen des Grundwassers waren konstant, ergeben sich für diese Zeiträume Chlorbenzolfrachten von 61.500 kg bzw. 123.000 kg.

Im Folgenden soll am Beispiel von 1,2-DCB die Belastung im Boden bei angenommener Sorption oder Porenbefüllung des Stoffes dargestellt werden.

In Kapitel 4.2.1 wurde anhand der Sorptionsdaten zu 1,2-DCB an einem tonigen Lehm eine maximale Beladung von 500 mg kg^{-1} 1,2-DCB, bei maximaler Wasserlöslichkeit (150 mg L^{-1}) des Schadstoffes ermittelt. An BK2.4 konnte an einem Tonboden in einer Tiefe von 10,5-12

m eine Bodenbelastung von 186 mg kg^{-1} 1,2-DCB nachwiesen werden. Die entsprechende Belastung des Grundwassers betrug 56 mg L^{-1} 1,2-DCB. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus den Sorptionsversuchen (Abbildung 54). Damit kann eine maximale Sorption von 500 mg kg^{-1} 1,2-DCB in einer stauenden Bodenschicht, wie an BK2.4 in 10,5-12 m Tiefe, angenommen werden.

Gemäß der Annahme, bei den im Grundwasser gelösten Chlorbenzolen würde es sich um sorbierte/desorbierte Schadstoffe handeln, müssten sie sich aus ca. 246.000 Mg Boden gelöst haben. Das würde in der Rechnung für 100 Jahre einem Raum im Untergrund von ca. $800\text{m} \times 200\text{m} \times 1\text{m}$ entsprechen (vgl. Abbildung 55 [gelb]). Dieser Raum würde noch nicht die Schadstoffe beinhalten, welche sich noch im Untergrund befinden. Die bis dato gelaufenen Untersuchungen des Untergrundes lassen nicht auf ein solches Szenario schließen. Die hohe Belastung des Bodens mit 1,2-DCB wurde bei den Bohrkampagnen nur in BK2.4 an einer Mächtigkeit von 1,5 m nachgewiesen.

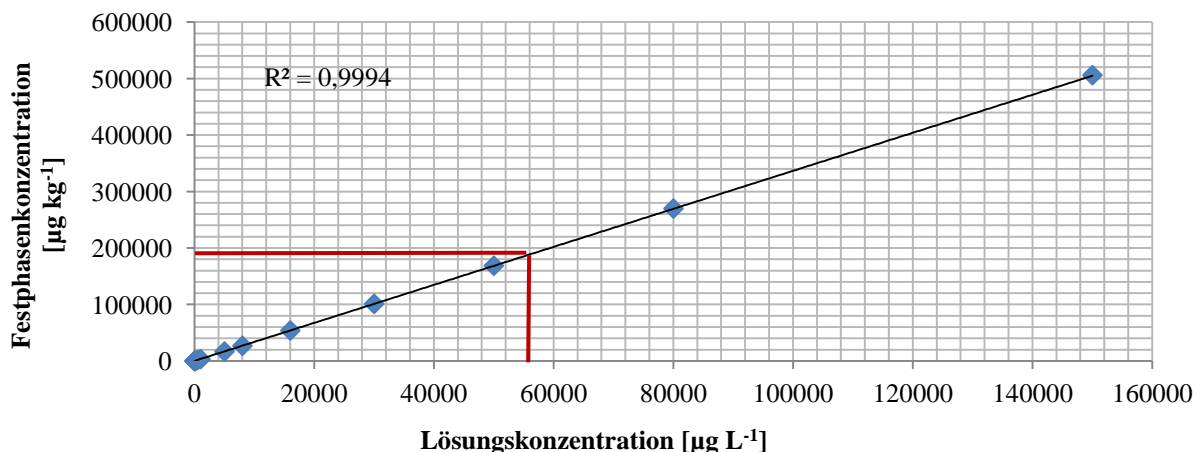


Abbildung 54: Freundlich Sorptionsisotherme für 1,2-DCB ermittelt durch Batch-Sorptionsversuche mit L:S-Verhältnis von 1:3,5 für den LUFA Boden 2.4 In rot ist die Konzentration von 1,2-DCB im Grundwasser an BK2.4 eingezeichnet

Viel wahrscheinlicher ist eine hohe Belastung der Bodenporen in einem noch unbekannten Bereich des Untersuchungsgebietes. Bei Annahme eines Porenanteils von 20 % und vollständiger Beladung der Poren mit Chlorbenzolen wäre nur noch eine Fläche von ca. $20\text{m} \times 20\text{m} \times 1\text{m}$ nötig, um die Herkunft der bis dato angenommenen Frachten an Chlorbenzolen von $123.000 \text{ kg } 100 \text{ a}^{-1}$ zu deuten (vgl. Abbildung 55 [rot]).



Abbildung 55: Annahme der Flächengrößen bei sorptiv gebundenen Schadstoffen (gelb) und in Bodenporen eingeschlossenen Schadstoffen (rot)

Da im Verlauf der Freilandstudien auf keine vergleichbaren Schadstoffmengen wie im Bereich des Gebäudes C738 ermittelt werden konnten, kann die Annahme getroffen werden, dass sich die Hauptlast der Chlorbenzole in einem relativ kleinen Areal befinden muss. Die Schadstoffe müssen sich demnach eingeschlossen in den Bodenporen zwischen zwei Grundwasserleitern oder in einer großen „Chlorbenzolblase“ in bindigerem Bodenmaterial in einem Grundwasserleiter befinden. Eine mögliche Ursache hierfür könnte ein Schadensfall in den letzten über 100 Jahren gewesen sein, wobei große Mengen Chlorbenzol auf einmal in den Untergrund gelangt sein könnten. Dabei wiederum könnte im Boden eine Senke

entstanden sein, in welcher sich eine große Menge Schadstoff gesammelt hat, welche nun seit Jahrzehnten über den Grundwasserstrom vom Rand her ausgewaschen und transportiert wird.

Die Laborversuche mit Chlorbenzolen haben gezeigt, dass Sorptions- und Desorptionsprozesse keinen großen Einfluss auf den Verbleib der Substanzen im Boden haben. Im Säulensorptionsversuch wurde eine nur sehr geringe Sorption von MCB nachgewiesen, die sich im Verlauf eines nachfolgenden Desorptionsschrittes wieder vollständig lösten und auswaschen lassen.

Die Desorptionsversuche mit belastetem Bodenmaterial aus dem Untersuchungsgebiet des IPH weisen ebenfalls auf eine sehr schwache Bindung der Schadstoffe an den unterschiedlichen Böden hin. Innerhalb weniger Tage konnte im Säulenversuch eine fast vollständige Lösung der Schadstoffe erreicht werden. Im GWL1 des IPH lässt sich die Beobachtung aus dem Säulenversuch jedoch nur auf das sandige Substrat übertragen. Liegen die Chlorbenzole gebunden in einem feinkörnigen Bodensubstrat vor, wird dieses nicht oder nur langsam vom Grundwasser durchflossen und es kommt zu einem sehr geringen Stofftransport in Richtung der Sanierungsbrunnen.

Im Untersuchungsgebiet scheint es sich am Wahrscheinlichsten um eine flächenhafte Schadstoffquelle im Stauleiter zwischen GWL1 und GWL2.1 zu handeln. Sorptions- und Desorptionsprozesse spielen keine große Rolle bei Mono- und Dichlorbenzolen, da sie nur in geringem Maße stattfinden. Die Laborversuche zeigen, dass selbst sorbierte Mono- und Dichlorbenzole in kurzer Zeit gelöst und ausgewaschen wurden. Eine Belastung der Bodenporen des Stauleiters zwischen GWL1 und GWL2.1 könnte außerdem die hohe Chlorbenzolbelastung des GWL2.1 erklären. Als Transportprozess im Grundwasser käme die Dispersion in Frage. Bei einer flächenhaften Schadstoffquelle findet diese nur vom Rand her statt (Gratwohl, 1997). Dabei würden die Schadstoffe sowohl von fließendem Grundwasser aus dem GWL1 als auch vom Grundwasser aus dem GWL2.1 aufgenommen und transportiert. Bei einer durchgängigen Belastung des Stauleiters mit Chlorbenzolen sollte es zu einer gleichmäßigen Lösung der Schadstoffe in beide Grundwasserleiter kommen.

6. Ausblick

Die Aufschlussbohrungen und Analysen der Boden- und Wasserproben im Untersuchungsgebiet nördlich der GWM 76N1 weisen auf eine hohe Belastung im Untergrund hin. Jedoch konnte der vermutete Hotspot auf Grundlage der Analysen der entnommenen Bodenproben nicht bestätigt werden. Eine noch genauere Eingrenzung des Schadenherdes wäre durch einen erneuten Pumpversuch möglich. Der 2012 durchgeführte Pumpversuch musste auf Grund der sehr schlechten Durchlässigkeit und der damit einhergehenden schlechten Förderrate der Grundwassermessstellen abgebrochen werden. Eine Verbesserung der Durchlässigkeit der Grundwassermessstellen 106N1, 107N1 und 76N1 wäre sehr zu empfehlen, um einen weiteren Pumpversuch in diesem Bereich durchführen zu können. Dieser könnte genauere Erkenntnisse zur Herkunft der Belastung im Grundwasser des GWL1 liefern. Die GWM 76N1 ist mit MCB-Konzentrationen von bis zu 30 mg L^{-1} der Hotspot für MCB im Untersuchungsgebiet. Schon jetzt kann unter den getroffenen Annahmen die Herkunft der MCB-Fracht für 2014 im Untersuchungsgebiet zu 53 % erklärt werden. Im optimalen Fall würde sich durch einen Pumpversuch die derzeitige Hypothese, die Belastung komme aus dem Bereich von Gebäude C738, bestätigen. Das wiederum würde weitere Handlungsoptionen für den Umgang mit der Chlorbenzolbelastung ermöglichen. Beispielsweise könnten durch das Errichten eines Brunnens in diesem Bereich die Schadstoffe direkt am Ursprung entfernt werden. Damit würden die Fließwege zu den Sanierungsbrunnen 19N1 und 56N1 und die eventuelle Verteilung der Schadstoffe in tiefere Grundwasserleiter über geologische Fenster entfallen. Dementsprechend wäre eine Förderung nahe am Ursprungort der Belastung sinnvoll. Die Förderung in der unmittelbaren Umgebung des Schadstoffherdes kann zudem zu einer Beschleunigung des Sanierungsverfahrens mittels P&T führen, da sich die Schadstoffquelle nahe dem gebildeten Absenktrichters des Brunnens befinden würde. Die durch den Absenktrichter erzeugten hydraulischen Kräfte könnten zu einem schnelleren Transport der in den Bodenporen befindlichen Schadstoffe führen. In dieser Arbeit konnte zwar der Schadenherd in einem kleinen Gebiet lokalisiert werden, jedoch sind derzeit keine Aussagen zur Größe des belasteten Bereichs sowie zum Vorliegen der Schadstoffe im Boden möglich. Diese Informationen sind jedoch sehr wichtig für die Wahl des geeigneten Verfahrens. Somit ist unter dem jetzigen Wissensstand keine zusätzliche Sanierungsmethode zum P&T im Untersuchungsgebiet zu empfehlen.

Die Kontamination des Grundwassers und Bodens eines großen Industriestandortes besteht üblicherweise aus vielen unterschiedlichen und gefährlichen Schadstoffen, welche zusammen wechselwirken und die Suche nach einem geeigneten Sanierungsverfahren damit erschweren können (Wycisk et al. 2003). Da die Komplettsanierung einer Belastung auf solchen Großstandorten weder ökonomisch noch technisch machbar ist, sollten multi-approach Sanierungs-Strategien angewandt werden (Wycisk et al. 2003)

7. Zusammenfassung

Der Untergrund des Industriepark Höchst ist durch 34 Sanierungsbrunnen gesichert. Diese Brunnen verhindern einen Schadstoffübertritt in den Fluss Main, da das gesamte Grundwasser aus drei unterschiedlichen Grundwasserleitern abgepumpt und in der werkseigenen Kläranlage aufgereinigt wird. Die Arbeit befasst sich mit der Chlorbenzolproblematik auf dem Gelände des Industrieparks Frankfurt Hoechst, kurz IPH. In der Dissertation von Justus Brans „Das Schadeinheitenmodell zur Identifikation und Bewertung von Standorten mit schädlichen Bodenveränderungen am Beispiel Industriepark Höchst“ aus 2008 wurde Chlorbenzol als jene Substanz identifiziert, welche mit 30% der Schadeinheiten den Hauptschadstoff auf dem Gelände der ehemaligen HOECHST AG ausmacht. Chlorbenzole wurden bzw. werden im hohen Maße als industrielle Lösemittel, Pestizide, nichtleitendes Fluid, Deodorants und als chemische Zwischenprodukte genutzt. Aufgrund ihrer weitreichenden Nutzung über viele Jahrzehnte zeigen sich hohe Konzentrationen in der Umwelt. Auf dem ehemaligen Gelände der HOECHST AG – vor allem rund um die Keimzelle - wurde das Chlorbenzol als Produktionsrückstand/-abfall behandelt und chlorbenzolphaltige Abfälle deponiert.

Seit über 150 Jahren werden im IPH Chemikalien produziert. Auf Grund der langjährigen und sich stetig ändernden Produktion kommt es zu einer komplexen Schadstoffkontamination im Boden und Grundwasser. Heute finden sich organische Schadstoffe (hauptsächlich chlororganische Schadstoffe) in hohen Konzentrationen in allen Umweltkompartimenten (Wycisk et al. 2013). Um ein nachhaltiges Sanierungskonzept entwickeln zu können sollten ganzheitliche Vorgehensweisen angewandt werden. Hierbei wird eine genaue Charakterisierung des vorherrschenden Schadstoff-Belastung sowie Informationen zum Verbleib der Schadstoffe im Boden benötigt (Wycisk et al. 2013).

Je nach historischer Nutzung bestehen auf dem weiträumigen Gelände des IPH unterschiedliche „hotspots“ unterschiedlicher Schadstoffzusammensetzungen. Auf Grund der guten, verfügbaren Daten zur Historie des Industrieparks ist jedoch eine recht genaue Zuordnung von „hotspots“ in den verschiedenen Bereichen des Areals zu treffen. Eine unbekannte Verunreinigung mit Monochlorbenzol liegt jedoch im Nordosten des Industrieparks.

Mittels zwei großer Bohrkampagnen wurde der GWL1 des Einzugsbereiches der Brunnen 19N1 und 56N1 untersucht. Auf Grundlage der chemischen Analysen der Wasser- und Bodenproben konnte eine Eingrenzung des Schadstoffherdes in den Bereich von Gebäude C738 erfolgen. Weiterhin konnte gezeigt werden dass die Chlorbenzolbelastung des Grundwassers im Untersuchungsgebiet vermutlich nicht aus der Auffüllung des Geländes stammt, sondern im GWL1 oder im Stauleiter zwischen dem GWL1 und dem GWL2.1 liegen muss.

Durch Batch- und Säulenversuche mit Chlorbenzolen konnten eine nur schwache Sorptionsfähigkeit der Mono- und Dichlorbenzole am Boden gezeigt werden. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den Bohrkampagnen, wo auch bei einer hohen Belastung des Grundwassers von $>10 \text{ mg L}^{-1}$ mit Chlorbenzolen keine oder nur sehr wenige Schadstoffe, im/am Boden sorbiert, nachgewiesen werden konnten. Im Desorptionsversuch wurden das Lösungsverhalten und die Verlagerung gelöster Chlorbenzole an hoch belasteten Bodenproben aus dem Untergrund des IPH in Batch- und Säulenstudien untersucht. Die Erkenntnisse der Versuche lassen sich jedoch nicht direkt auf den Untergrund des IPH übertragen, da der bindige Boden für die Versuchsdurchführung mit Quarzsand gemischt werden musste, um einen Durchfluss zu ermöglichen. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch sowohl bei dem sandigen als auch bei dem bindigen Boden eine schnelle und vollständige Auswaschung der Mono- und Dichlorbenzole aus den Bodensäulen erreicht werden.

Die Erkenntnisse aus den Bohrkampagnen und den Säulenversuchen lassen auf einen dispersiven Transport der gelösten Mono- und Dichlorbenzole im Grundwasserleiter schließen. Auf Grund der nur schwachen Sorption der Mono- und Dichlorbenzole am Boden ist keine lange Verweilzeit der Schadstoffe im GWL1 zu erwarten. Der größte Teil der Schadstoffe wird in den Bodenporen des Stauleiters zwischen GWL1 und GWL2.1 vermutet, von wo sie nur sehr langsam in den GWL1 oder GWL2.1 transportiert werden um von dort mit dem Grundwasser in Richtung der Sanierungsbrunnen zu fließen. Auf Grundlage der gesammelten Erkenntnisse aus den Laborstudien und den gesammelten Informationen auf dem Gelände des IPH, können derzeit keine zusätzlichen Sanierungsverfahren zum p&t-Verfahren empfohlen werden. Eine direkte Grundwasserförderung im Bereich der Grundwassermessstelle 76N1 wäre jedoch zu empfehlen, da die Schadstoffe damit nahe am Ursprungsort gefördert werden könnten. Ein Ausbau der GWM 76N1 zu einem Sanierungsbrunnen könnte dies ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- Alvarez-Cohen, L., McCarty, P.L.; Roberts, P.V. (1993): Sorption of trichloropethylene onto a zeolite accompanied by methanotrophic biotransformation.- *Environmental Science and Technology*, 27: 2141-2148.
- Barro R., Ares S., Garcia-JC., Llompарт M., Cela R. (2004): Development of a sensitive methodology for the analysis of chlorobenzenes in air by combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction, *Journal of Chromatography A*, 1045 (1-2):189-196
- BBodSchG. (1998). (Bundesbodenschutzgesetz), Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten.
- BGU, Erfolgskontrolle der laufenden Grundwassersanierung auf dem Industriepark Höchst – Sachstandsbericht (2003): Büro für Hydrogeologie und Umweltinformationssysteme Dr. Brehm & Grünz GbR.
- BGU, Erfolgskontrolle der laufenden Grundwassersanierung auf dem Industriepark Höchst – Sachstandsbericht (2010): Büro für Hydrogeologie und Umweltinformationssysteme Dr. Brehm & Grünz GbR.
- Blad MC.; Gutierrez-Wing MT.; Constant DW., 2012: Characterization of mass transfer of lower chlorinated benzenes from contaminated sediment into water: *Journal of Hazardous Materials* 221-222 (2012) 109-117.
- Braeckevelt, M., Rokadia, H., Imfeld, G., Stelzer, N., Paschke, H., Kusch, P., Kästner, M., Richnow, H.H., Weber, S. (2007): Assessment of in situ biodegradation of monochlorobenzene in contaminated groundwater treated in a constructed wetland. *Environmental Pollution* 148 (2007) 428-437
- Braeckevelt, M., Mirschel, G., Wiessner, A., Rueckert, M., Reiche, N., Vogt, C., Schultz, A., Paschke, H., Kusch, P., Kaestner, M. (2008); Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland. *Ecological engineering* 33 (2008) 45-53
- Braeckevelt, M., Kaestner, M., Kusch, P. (2011): Removal of monochlorobenzene and perchloroethene in wetland rhizosphere model systems. *Eng. Life Sci.* 2011, 11, No. 3, 298-308
- Braeckevelt, M., Reiche, N., Trapp, S., Wiessner, A., Paschke, H., Kusch, P., Kaestner, M. (2011): Chlorobenzene removal efficiencies and removal processes in a pilot-scale constructed wetland treating contaminated groundwater. *Ecological Engineering* 37 (2011) 903-913
- Brahushi F., Dörfler U., Schroll R., Feicht E., Munch JC. (2002): Environmental Behavior of Monochlorobenzene in an Arable Soil, *Fresen. Environ. Bull.* 11, 599-604

- Brans, J. (2008). Das Schadeinheitenmodell zur Identifikation und Bewertung von Standorten mit schädlichen Bodenveränderungen am Beispiel Industriepark Höchst. Universität Gießen, Dissertation.
- Breus IP.; Mishchenko AA., 2005: Sorption of Volatile Organic Contaminants by Soils (A Review): Eurasian Soil Science, Vol. 39, No. 12, Pages 1271-1283.
- Bunge, M., Adrian, L., Kruas, A., Opel, M., Lorenz, WG., Andreesen, JR., Görisch, H., Lechner, U. (2003). Reductive dehalogenation of chlorinated dioxins by anaerobic bacterium.
- Chen, J.; Qian, Y.; Liu, H.; Huang, T. 2016: Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO. Environ Sci Pollut Res (2016) 23:3824-3833.
- Chen, Z, Wu, S., Braeckvelt, M., Paschke, H., Kästner, M., Köser, H., Kusch, P. (2012): Effect of vegetation in pilot-scale horizontal subsurface flow constructed wetlands treating sulphate rich groundwater contaminated with low and high chlorinated hydrocarbon. Chemosphere 89 (2012) 724-731
- Chuan-yu, Q., Yong-sheng, Z., Yo-song, L. (2010). Study on influencing factors on removal of chlorobenzene from unsaturated zone by soil vapor extraction. Journal of Harzadous Materials 176 (2010) 294-299.
- Cornelissen G.; Hassell KA.; van Noort PCM., Kraaij R., van Ekeren PJ., Dijkema C., de Jager PA., Govers HAJ., 2000: Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics: Environmental Pollution 18 (2000) 69-80.
- Cottin, N., Merlin, C. (2010). Fate of Chlorinated Benzenes in Laboratory Peat and Pozzolana Filters. Water Air Soil Pollutants (2010) 213:425-435.
- Culver, T., Brown, R., Smith, J., 2000: Rate-Limited Sorption and Desorption of 1,2-Dichlorobenzene to a Natural Sand Soil Column, in: Environmental Science & Technology, USA, 34 (12), 2446-2452
- Cunningham JA., Deitsch JJ., Smith JA., Reinhard M., 2005; Quantification of Contaminant Sorption-Desorption Time Scales from Batch Experiments: Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 24, No. 9, pp. 2160-2166.
- Diaz, J., Rendueles, M., Diaz, M. (2006): 1,2,4-Trichlorobenzene Flow Characteristics in Saturated Homogeneous and Stratified Porous Media. Water Air and Soil Pollution (2006) 177:3-
- DIN. (2009). DIN 19528: Elution von Feststoffen-Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen.
- DIN. (2010). DIN E 19527: Elution von Feststoffen-Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von

2 l/kg.

- DIN EN ISO 10301:1997-08: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren
- DIN EN 12457-4 (2010): Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)
- DIN 38407-9 (1991): Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie.
- Düring, R.A.; Krahe, S.; Gäth, S., 2002: Sorption Behavior of nonylphenol in terrestrial soils: Environmental Science & Technology, Vol. 36, Issue 19, Pages 4052-5057.
- EPA. (1993). Chlorobenzene (CASRN 108-90-7).
- Faria, I.R., Young, T.M. (2010). Modeling and Predicting Competitive Sorption of Organic Compounds in Soil. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 29, No. 12, pp. 2676-2684, 2010.
- Faria, I.R., Massoudieh, A., Young, T.M. (2011). Impacts of Competitive Sorption Processes on Remediation Goals for Contaminated Sites. Vadose Zone Journal 10(4):1120-1129.
- [Ferreira, AMC](#); [Laespada, MEF](#); [Pavon, JLP](#); [Cordero, BM](#) (2014): Development of an environmentally friendly methodological approach to determine chlorinated hydrocarbons and chlorobenzenes in soils. Green Chemistry Letters and Reviews, Vol.7, Iss.1, P. 50-59.
- Fung JM., Weisenstein, BP., Mack, EE., Vidumsky, JE., Ei. TA., Ziner, SH. (2009): Reductive Dehalogenation of Dichlorobenzenes and Monochlorobenzenes to Benzene in Microcosms. Environ. Sci. Technol., 2009, 43, 2302-2307.
- Gess, P., Pavlostathis, S.G. (1997). Desorption of Chlorinated Organic Compounds from a Contaminated Estuarine Sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 16, No. 8, pp. 1598-1605.
- Gestis-Stoffdatenbank. (27. 11 2014). Von <http://gestis.itrust.de/> abgerufen
- Grathwohl, P. (1997). Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe, Methoden zur Berechnung der in-situ-Schadstoffkonzentrationen. Geologisches Institut der Universität Tübingen.
- Grathwohl, P. (2006): Langzeitverhalten organischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser: Grundwasser- Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 3/2006. DOI 10.1007/s00767-006-0141-z.

- Grote C. (1999): Entwicklung und Validierung eines automatisierten Systems zur quasikontinuierlichen Analyse organischer Wasserinhaltsstoffe mittels Festphasenmikroextraktion (SPME), vom Fachbereich der Chemie der Universität Hannover.
- Guerin, T.F. (2008): Ex-Situ nioremediation of chlorobenzenes in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 9-20.
- [Han, LF](#); [Ro, KS](#); [Sun, K](#); [Sun, HR](#); [Wang, ZY](#); [Libra, JA](#); [Xing, BS](#) (2016): New Evidence for High Sorption Capacity of Hydrochar for Hdrophibic Organic Pollutants. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*. Vol. 50, Iss. 24, P. 13274-13282
- Haus, R., Zorn, R., Czurda, K., Terfehr, S. (2002): Elektrokinetische In-situ-Sanierung - Stand der Technik, Planung, Implementierung. Herausgegeben vom Arbeitskreis Innovative Erkundungs-, Sanierungs- und Überwachungsmethoden; Altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Schriftenreihe, Heft 7, 2002.
- Hauser, B. (2000). Toxizität von Chlorbenzolen und Hexachlorcyclohexanen sowie Vorkommen dieser Verbindungen im Raum Bitterfeld und in biologischen Proben von Bitterfelder Kindern. Universität Leipzig, Abschlussarbeit PGS Toxikologie.
- He, H., Yu, X., Huan, Y., Zhang, W. (2016): Natural attenuation of chlorobenzene in a deep confined aquifer during artifical recharge process. *Int. J Environ. Sci. Technol.* (2016) 13:319-326.
- HLUG. (2012). Altlasten- Zahlen und Fakten. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- HLUG. (2013). Altlasten, Zahlen und Fakten. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- Huang, W., Yu, H., Weber, Jr.W.J. (1998).Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comperative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology* 31 (1998) 129-148.
- Hyun, S., Park, H., Ahn, M.Y., Zimmermann, A.R., Javfert, C.T. (2011). Fluxes of PAHs from coal tar-impact river sediment under variable seepage rates. *Chemosphere* 80 (11)(1261-1267.
- ten Hulscher, Th,E.M., Vrind, B.A., van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J. (2004. Temperature Effects on very Slow Desorption of Native Chlorobenzenes from Sediment to Water. *Environmental Toxikology and Chemistry*, Vol. 23, No. 7, pp. 1634-1639, 2004.
- IPCS (International Programme on Chemical Safety) (2003): Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: Environmental aspects, Concise International Chemical Assessment Document 60
- Ju, D.; Young TM., (2004): Effects of Cempetitor and Natural Organic Matter Characteristics on the Equilibrium Sorption of 1,2-Dichlorobenzene in Soil and Shale: *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 5863-5870.

- Ju, D.; Young TM., (2005): The Influence of Natural Organic Matter Rigidity on the Sorption, Desorption and Competitive Displacement Rates of 1,2-Dichlorobenzene. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 7956-7963.
- Junker, H. (2004). Einsatzmöglichkeiten der Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) zum Nachweis von forensisch-toxikologisch relevanten Verbindungen in biologischen Matrices. Universität Bonn, Dissertation.
- Kunz, D., Grathwohl, P. (2009). Comparison of steady-state and transient flow conditions on reactive transport of contaminants in the vadose soil zone. *J. Hydrol.* 396 (2009) 225-223.
- Kurt, Z., Shin, K., Spain, J.C. (2012). Biodegradation of Chlorobenzene and Nitrobenzene at Interfaces between Sediment and Water. *Environmental Science Technology*, 2012, 46, 11829-11835.
- Kayser, G. (2002). Einführung in die Umweltverfahrenstechnik, Kapitel 6: Altlastensanierung. Internationales Hochschulinstitut Zittau.
- Kwon, T.S., Yang, J.S., Baek, K., Lee, J.Y., Yang, J.W. (2006). Silicone emulsion-enhanced recovery of chlorinated solvents: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 610-617.
- Landesanstalt für Umweltschutz (1996). Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 35/97.
- Lee, S., Kommalapati, R.R., Valsaraj, K.T., Pardue, J.H., Constant, W.D. (2001). Rate Limited Desorption of Volatile Organic Compounds from Soil and Implications for the Remediation of a Louisiana Superfund Site. *Environmental Monitoring and Assessment* 75: 87-105, 2002.
- Lee, S., Pardue J.H., Moe, W.M., Kim D.J. (2008). Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 492-498.
- Lorenz, A., Görisch, H., (2002). Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions. *Research in Microbiology* 153 (2002) 131-137.
- Lorenz, D., Gass, M., Stupp, D., (2008). Auswertung Internationaler Fachliteratur zu In-Situ-Anwendungen in der gesättigten Zone bei der Altlastenbearbeitung. Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz. LFP-Projekt-Nr.: 1.07
- Loannis P., Dimitros, K., (2006). Influence of soil physicochemical and biological properties on the degradation and adsorption of the nematicide fosthiazate. *J. Agri. Food Chem.* 54:6783-6789.

- Marb, C., Schmid, M. Peter, M. & Sagl, S. (2000): Elektrokinetische Reinigung kontaminierter Böden – Abschlussbericht zum 30.09.2000, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, Abfalltechnikum Augsburg 2000.
- Nijenhuis, I., Stollberg, R., Lechner, U. (2018). Anaerobic microbial dehalogenation and its key players in the contaminated Bitterfeld-Wolfen megasite. *FEMS Microbiology Ecology*, 94, 2018.
- Nusser, J. (2011). Altlastenmanagement, HFK Rechtsanwälte LLP, 1 Auflage. Fata Morgana Verlag, Schwenzer & Partner GbR.
- OECD (2000). Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, 21.
- Paya-Perez, A.B., Riar, M., Larsen, B.R. (1991)- Soil Sorption of 20 PCB Congeners and Six Chlorobenzenes. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 21, 1-17.
- Peng, S., Wang, N., Chen, J. (2013). Steam and air co-injection in removing residual TCE in unsaturated layered sandy porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 153 (2013) 24-36.
- Popp, P., Brüggemann, L., Keil, U., Thuß, U., Weiß, H. (2000). Chlorobenzene and hexachlorocyclohexanes (HCHs) in the atmosphere of Bitterfeld and Leipzig (Germany). *Chemosphere* 41 (2000) 849-855.
- Rippen, G., 2007: Umweltchemikalien, Ausgabe 5/2007 (CD-ROM), Verlag Ecomed Sicherheit, Landsberg
- Rogers, S.W., Ong, S.K., 2000. Influence of porous media, airflow rate, and air channel spacing on benzene NAPL removal during air sparging. *Environ. Sci. Technol.* 34 (5), 764–770.
- Sander, M., Pignatello, JJ., 2009: Sorption irreversibility of 1,4-Dichlorobenzene in two Natural Organic Matter-Rich Geosorbents: *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 447-457.
- Scheffer F. und Schachtschabel P. (2010): Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg
- Schmidt, M., Wolfram, D., Birkigt, J., Ahlheim, J., Paschke, H., Richnow, HH., Nijenhuis, I. (2014). Iron oxides stimulate microbial monochlorobenzene in situ transformation in constructed wetlands and laboratory systems. *Science of the Total Environment* Volume 472, Pages 185-193.
- Serrano, A., Gallego, M. (2006): Sorption study of 25 volatile compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1118 (2006) 261-270.
- Sharer, M., Park, J.-H., Voice, T., Boyd, S., 2003: Time Dependence of Chlorobenzene

- Sorption/Desorption by Soils, in: Soil Science Society of America Journal, USA, 67 (6), 1740-1745
- Shi,X., Ji, L., Zhu, D. (2010): Investigating roles of organic and inorganic soil components in sorption of polar and nonpolar aromatic compounds. Environmental Pollution 158 (2010) 319-324.
- Shin, W. (2000). Biphasic Sorption of Chlorobenzene and Phenanthrene in Highly Organic Wetland Soils. Environ. Eng. Res. Vol. 5, No. 2, S. 107-117.
- Song, X.; Zhao, Y.; Qin, C. (2015). Predictive models and airflow distribution associated with the zone of influence (ZOI) during air sparging remediation. Science of Total Environment 537 (2015) 1-8.
- [Song, Y](#) ; [Wang, F](#)¹ ; [Yang, XL](#)¹ ; [Gu, CG](#); [Jiang, X](#) (2013). Immobilization of Chlorobenzenes in Soil Using Wheat Straw Biochar. JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY. Vol. 61, Iss. 18, P. 4210-4217
- Sun, F., Zhou, Q. (2010). Interactive Effects of 1,4-Dichlorobenzene and Heavy Metals on Their Sorption Behaviors in Two Chinese Soils. Arch. Environ. Contam. Toxicol. (2010) 58:33-41.
- Stelzer, N. (2008). Entwicklung eines Testsystems zur Erfassung der in situ Biodegradation im Grundwasser. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Dissertation.
- Thlbaud, C., Erkey, C., Akgerman, A. (1993). Investigation of the Effect of Moisture on the Sorption and Desorption of Chlorobenzene and Toluene from Soil. Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2373-2380.
- Thourlougj FG. (2008) Ex situ bioremediation of chlorobenzenes in soil. J. Hazard Material 154:9-20(1993). Investigation of the Effect of Moisture on the Sorption and Desorption of Chlorobenzene and Toluene from Soil. Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2373-2380.
- Tian, S., Zhu, L., Zhu, S. (2004). Characterization of Sorption Mechanisms of VOCs with Organobentonites Using a LSER Approach. Environmental Science Technology 38 (2004) 489
- UBA (Umweltbundesamt) (2011): Bundesweite Übersicht zur Altlastenstatistik http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm
- Uhl, T. (2008). Altlastenerkundungs- und Sanierungsmarkt in Deutschland - Mit einer Marktpotentialanalyse für Altlastenisotopenfraktionierungsverfahren. Fraunhofer MOEZ Leipzig.
- Unger,D.R., Lam, T.T., Schaefer, D.S., Kosson, D.S. (1996): Predicting the Effect of Moisture on Vapor-Phase Sorption of Volatile Organic Compounds to Soil. Environ. Sci.

- Technol. 30 (1969) 1081.
- US EPA (1999): Understanding Variation in Partition Coefficient , Kd Values. Volume 2: Review of Geochemistry and Available Kd Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium. United States Environmental Protection Agency, Office of Air and Redetiation, EPA 402-R-99-004B, August 1999.
- Valsaray, K.T., Kommalapati, R., Robertsib, E.D., Constant, W.D. (1999): Partition Constant and Adsorption/Desorption Hysteresis for Volatile Organic Compounds on Soil from a Louisiana Superfund Site. *Environmental Monitoring and Assessment* 58: 225-241, 1999
- Valsaray, K.T., Lois, J.T. (1998): On The Linear Driving Force Model For Sorption Kinetics of Organic Compounds on Suspended Sediment Particles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18, No. 8, pp. 1679-1685.
- Van Liedekerke, M., Prokop, G., Rabl-Berger, S. et al. (2014). Progress in the management of contaminated sites in Europe. In: JRC Reference Reports. 2014; DOI: 10.2788/4658
- Vas, G., & Vekey, K. (2004). Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *J Mass Spectrom.* Vol. 39, Issue 3, S. 233-254.
- Vogt, C., Alfreider, A., Lorbeer, H., Hoffmann, D., Wuensche, L., Babel, W. (2004). Bioremediation of chlorobenzene-contaminated ground water in an in situ reactor mediated by hydrogen peroxide. *Journal of Contaminant Hydrology* 68 (2004) 121–141.
- von der Trenck, K. T., Röder, R., Slama, H., Markard, C., & Kühl, C. (1999). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen, Teil II: Organische Parameter. *Umweltmed. Forsch. Prax.* 4, S. 335-346.
- Wang M.J., Jones K. (1994): Behavior and Fate of Chlorobenzenes in Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, Issue 11, pp 1843–1852
- Walton, B.T., Hendricks, M.S., Anderson, T.A., Griest, W.H., Merriweather, R., Beauchamp, J.J., Francis, C.W. (1992): Soil Sorption of Volatile and Semivolatile Organic Compounds in a Mixture. *J. Environ. Qual.* 21:552-558 (1992).
- Weber, Jr.W.J., Huang, W., Yu, H (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 31 (1998) 149-165.
- WHO. (2004). Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: environmental aspects. Monks Wood, United Kingdom.
- Wintzingerode-Knorr FWLF. (1999): Untersuchungen zur mikrobiellen Diversität einer anaeroben, Trichlorbenzol-dechlorierenden Mischkultur, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation.

- Worch, E., Thiele-Bruhn, S. (2006): Einfluss der Sorption auf den Transport organischer Schadstoffe. DWA-Themen. Materialien zur Sickerwasserprognose, August 2006. S 35-69.
- Wycisk, P., 1998. Methodische Ansätze zur Prüfung der Umwelt- und Raumverträglichkeit von Reinigungswänden. In: Sanierung von Altlasten Mittels Durchströmter Reinigungswände/UBA-Fachgespräch, Umweltbundesamt Berlin, pp. 52/69.
- Wycisk, P., Thieken, A., Döring, U., Niessen, R., Lachmann, S., 1997. Umwelt- und Raumverträglichkeit der Sanierungsvorhaben von regionalen Grundwasserkontaminationen. In: Weiß, H., Teutsch, G., Daus, B. (Hrsg.), Sanierungsforschung in Regional Kontaminierten Aquiferen (SAFIRA), UFZ Bericht, 27/97, pp. 161/171.
- Wycisk, P., Weiss, A., Kaschl, A., Heidrich, S., Sommerwerk, K. (2002). Groudwater pollution and remediation options for multisource contaminated aquifers (Bitterfeld/Wolfen, Germany). Toxikology Letters 140-141 (2003) 243-351.
- Wycisk, P., Stollberg, R., Neumann, C., Gossel, W., Weiss, H., Weber, R. (2011). Integrated methodology for assessing the HCH groundwater pollution at the multi-source contaminated mega-site Bitterfeld/Wolfen. Environ Sci Pollut Res (2013) 20:1907–1917

Anhang

Tabelle 23: Liste der nach dem Sanierungsbescheid untersuchten organischen Schadstoffe auf dem IPH.

Acenaphthen	Essigsäure-Vinylester	1,3,5-Trichlorbenzol	2,6-Dimethylanilin
Acenaphthylen	Essigsäure-n-Butylester	Pentachlorbenzol	N,N-Dimethylanilin
Anthracen	Acrylsäureethylester	Nitrobenzol	2-Chlor-4-methylanilin
Benzo(a)anthracen	Acrylsäure-n-Butylester	2-Nitrotoluol	2-Chlor-5-methylanilin
Benzo(a)pyren	Di-Isopropylether	3-Nitrotoluol	2-Chlor-6-methylanilin
Benzo(b)fluoranthren	Di-n-Butylether	4-Nitrotoluol	3-Chlor-2-methylanilin
Benzo(ghi)perylene	Methyl-tert.-butylether	o-Chlortoluol	3-Chlor-4-methylanilin
Benzo(k)fluoranthren	Aceton	m-Chlortoluol	5-Chlor-2-methylanilin
Chrysen	Methyl-Isobutylketon	p-Chlortoluol	4-Chlor-2-methylanilin
Dibenz(a,h)anthracen	Acetaldehyd	o-Chlornitrobenzol	3-Trifluormethylanilin
Fluoranthren	n-Butyraldehyd	m-Chlornitrobenzol	4-Trifluormethylanilin
Fluoren	Crotonaldehyd	p-Chlornitrobenzol	2-Methoxyanilin
Indeno(1,2,3-cd)pyren	Paraldehyd	3-Nitrobenzotrifluorid	2-Methoxy-4-nitroanilin
Naphthalin	Methanol	Pyridin	4-Methyl-2-nitroanilin
Phenanthren	Ethanol	Chinolin	4-Chlor-2-nitroanilin
Pyren	1-Propanol	Biphenyl	Benzidin
Chlormethan	2-Propanol	Triphenylphosphinoxid	3,3'-Dichlorbenzidin
Dichlormethan	1-Butanol	4-Octylphenol	Dicyclohexylamin
Trichlormethan	2-Butanol	4-Nonylphenol	o-Nitroanisol
Tetrachlormethan	2-Methyl-1-Propanol	m-Kresol	m-Nitroanisol
Brom-Dichlormethan	2-Methyl-2-Propanol	Anilin	o-Chloranisol
Dibrom-Chlormethan	2-Chlor-Ethanol	o-Toluidin	p-Chloranisol
Bromoform	Benzol	m-Toluidin	p-Nitroanisol
1,1-Dichlorethan	Toluol	p-Toluidin	Articain
1,2-Dichlorethan	o-Xylol	2-Nitroanilin	Azacyclonol
1,1-Dichlorethylen	m-Xylol	3-Nitroanilin	Methadon
1,2-Dichlorethylen cis	p-Xylol	4-Nitroanilin	Tetrahydrofuran
1,2-Dichlorethylen trans	Ethylbenzol	o-Chloranilin	Acetonitril
Tetrachlorethylen	1,2,4-Trimethylbenzol	m-Chloranilin	1,3-Hexachlorbutadien
1,1,1-Trichlorethan	1,3,5-Trimethylbenzol	p-Chloranilin	2,3-Dimethylchinoxalin
1,1,2-Trichlorethan	Styrol	2,3-Dichloranilin	a,a-Azoisobutyronitril
Trichlorethylen	Cumol	2,4-Dichloranilin	Terbutylazin
Hexachlorethan	Chlorbenzol	2,5-Dichloranilin	Menthol
1,2-Dichlorpropan	o-Dichlorbenzol	2,6-Dichloranilin	
1,1,2-Trichlortrifluorethan	m-Dichlorbenzol	3,4-Dichloranilin	
Methylformiat	p-Dichlorbenzol	3,5-Dichloranilin	
Essigsäure-Methylester	1,2,3-Trichlorbenzol	2,4,5-Trichloranilin	
Essigsäure-Ethylester	1,2,4-Trichlorbenzol	2,4-Dimethylanilin	

Standardboden-Bezeichnung	2.1	2.2	2.3	2.4	5M
<i>Bodenchemische Kennwerte</i>					
C _{org} (Gew. %)	0,62 ± 0,07	1,87 ± 0,20	0,94 ± 0,10	2,42 ± 0,50	1,05 ± 0,20
N (Gew. %)	0,05 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,12 ± 0,03
pH-Wert (0,01 M CaCl ₂)	5,1 ± 0,4	5,5 ± 0,2	6,8 ± 0,2	7,1 ± 0,2	7,3 ± 0,1
KAK (meq • 100 g ⁻¹)	3,8 ± 0,8	9,9 ± 0,7	10,7 ± 1,4	29,3 ± 6,2	14,9 ± 2,9
<i>Bodenphysikalische Kennwerte</i>					
Wasserspeicherkapazität (g • 100 g ⁻¹ Boden)	31,2 ± 2,0	44,4 ± 6,0	35,6 ± 3,0	44,1 ± 1,5	40,4 ± 2,7
Trockengewicht pro Volumen (g Boden • 1000 ml ⁻¹)	1462 ± 39	1257 ± 43	1295 ± 30	1305 ± 12	1280 ± 89
<i>Korn Fraktionen (Gew. %)</i>					
Sand (2 – 0,063 mm)	28,53 ± 1,97	26,40 ± 1,27	20,23 ± 2,27	8,87 ± 0,30	18,07 ± 0,97
Schluff (0,063 – 0,002 mm)	4,00 ± 0,73	4,77 ± 0,77	10,20 ± 1,50	15,47 ± 1,10	11,80 ± 0,83
Ton (< 0,002 mm)	2,40 ± 0,40	6,50 ± 0,80	8,70 ± 1,60	27,00 ± 1,90	10,40 ± 1,10
Bodenart	schluffiger Sand (uS)	lehmiger Sand (IS)	schluffiger Sand (uS)	toniger Lehm (tL)	lehmiger Sand (IS)

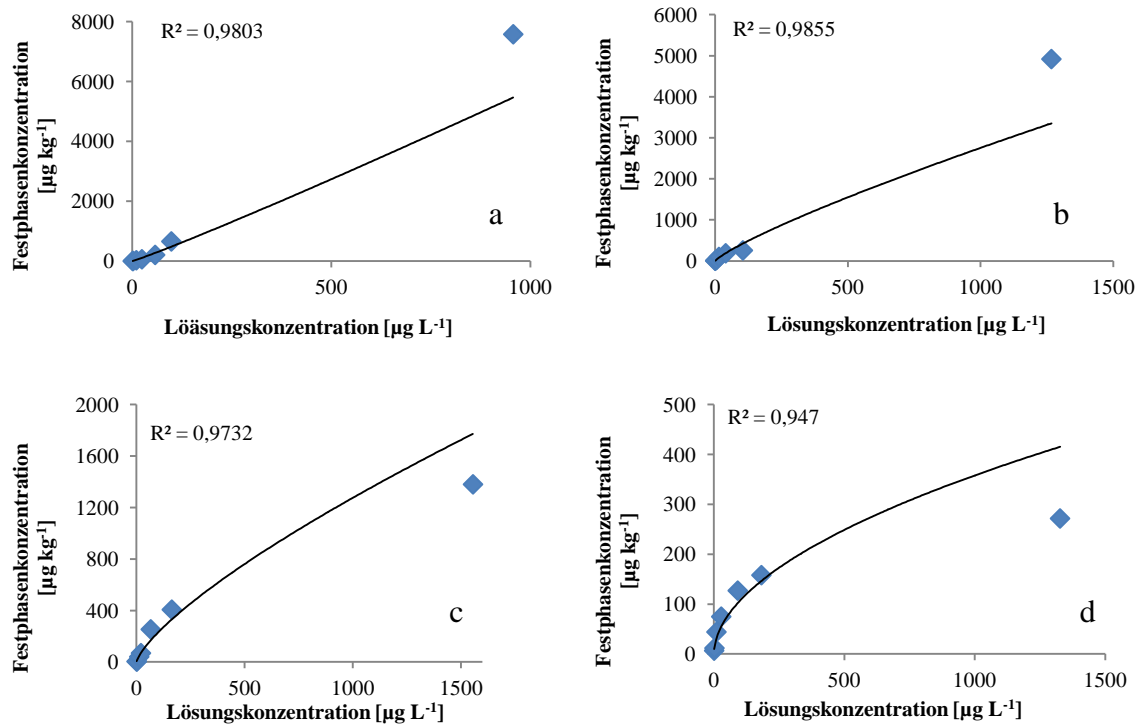
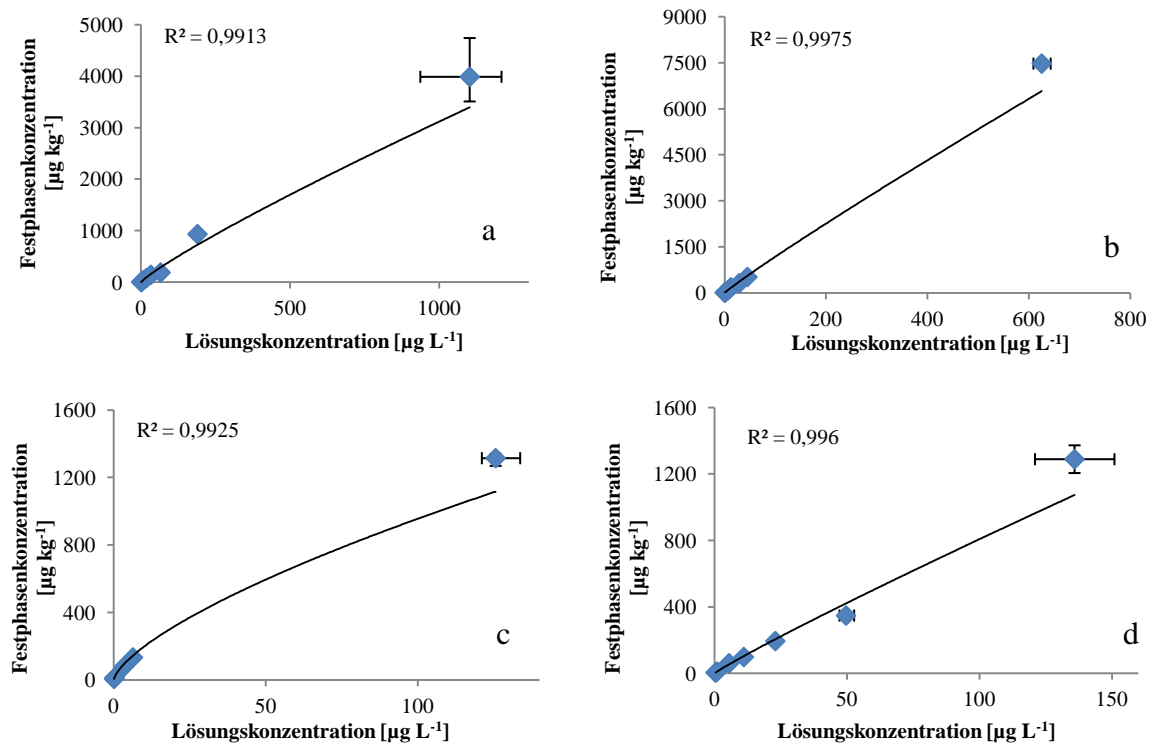


Abbildung 56: (a-d): MCB an Boden 2.2 (a) 2.3 (b) 2.4 (c) und 5M (d)



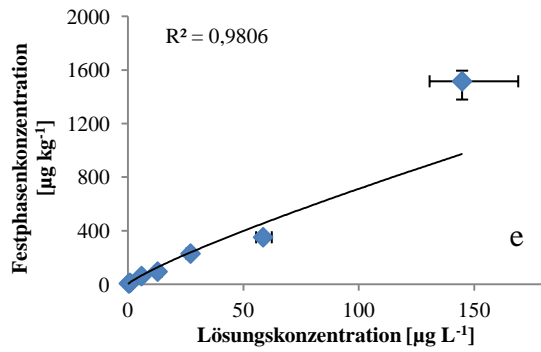


Abbildung 57 (a-e): 1,2-DCB Boden 2.1 (a), 2.2 (b), 2.3 (c), 2.4 (d) und 5M (e)

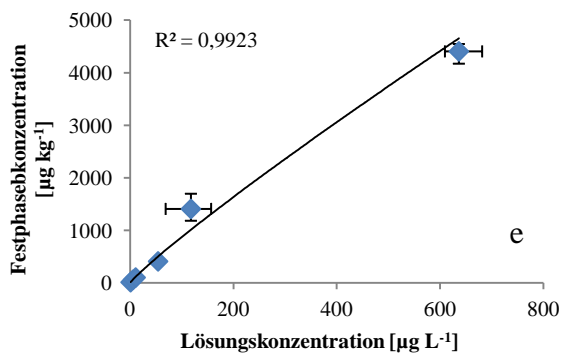
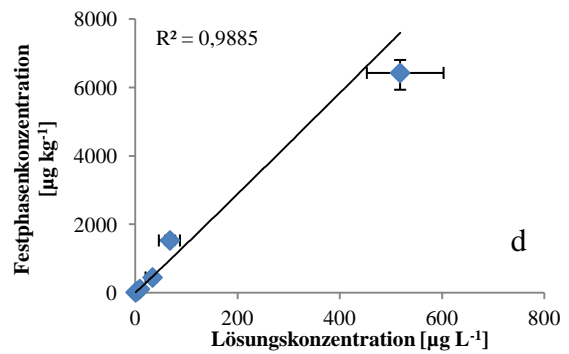
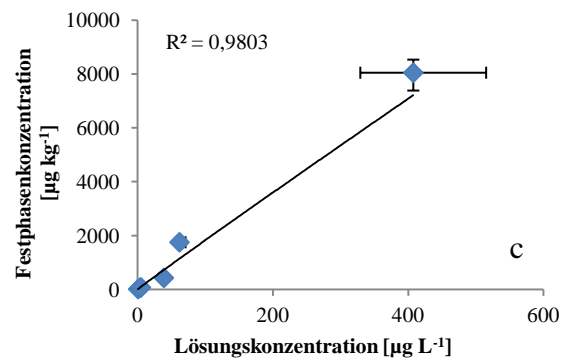
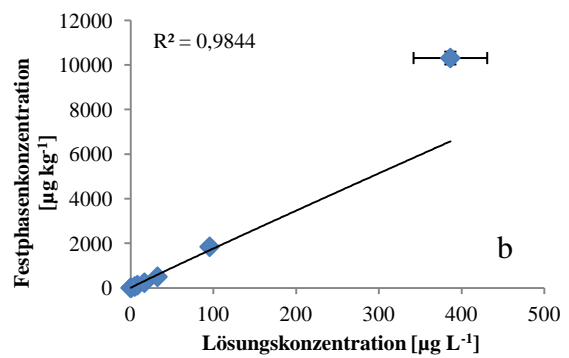
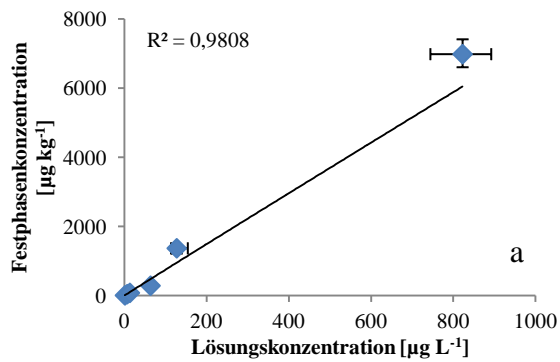


Abbildung 58 (a-e): 1,3-DCB an Boden 2.1 (a), 2.2 (b), 2.3 (c), 2.4 (d) und 5M (e)

Tabelle 25: Berechnete log K_{OC} -Werte von MCB und den DCBs für die Versuchsböden 2.1 (uS), 2.2 (IS), 2.4 (uS) und 2.4 (tL)

Log K_{oc}				
Boden	2.1	2.2	2.3	2.4
MCB	2,06	2,68	1,99	2,04
1,2-DCB	2,77	3,00	2,67	2,58
1,3-DCB	2,85	2,79	2,66	2,59
1,4-DCB	2,63	3,08	2,67	2,67

Tabelle 26: Die gemessenen Schadstoffkonzentrationen an MCB, o-DCB, m-DCB und p-DCB an den Sanierungsbrunnen 19N1, 56N1 und 56N3 von 2001-2014

Brunnen 19N1	Jahr	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Chlorbenzol	µg/l	2191	2850	3183	3160	2175	2925	2750	2775	2000	1800	2233	4150	3567	2700
o-Dichlorbenzol	µg/l		1035	907	1018	1075	1265	1275	1275	1083	1023	1120	983	940	820
m-Dichlorbenzol	µg/l		120	490	568	295	433	618	570	437	330	453	773	707	550
p-Dichlorbenzol	µg/l		410	98	112	120	145	158	158	127	122	150	148	130	107
Brunnen 56N1	Jahr	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Chlorbenzol	µg/l	5800	1900	1972	1528	1575	2200	1450	1100	1475	2200	1667	1350	1213	813
o-Dichlorbenzol	µg/l		460	448	436	383	425	385	403	413	413	463	323	487	268
m-Dichlorbenzol	µg/l		54	172	170	175	200	180	200	233	283	320	198	320	145
p-Dichlorbenzol	µg/l		180	52	53	42	48	45	50	49	52	55	39	71	32
Brunnen 56N3	Jahr	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Chlorbenzol	µg/l	5043	5150	5883	7360	4375	5075	4400	3275	3100	3525	2733	3050	3200	2350
o-Dichlorbenzol	µg/l		785	585	668	708	623	528	535	475	460	570	415	343	380
m-Dichlorbenzol	µg/l		69	347	404	393	375	328	338	318	320	367	253	198	225
p-Dichlorbenzol	µg/l		475	44	48	51	46	39	40	36	37	47	33	26	22

Bodenprofile der Bohrkampagne 2013

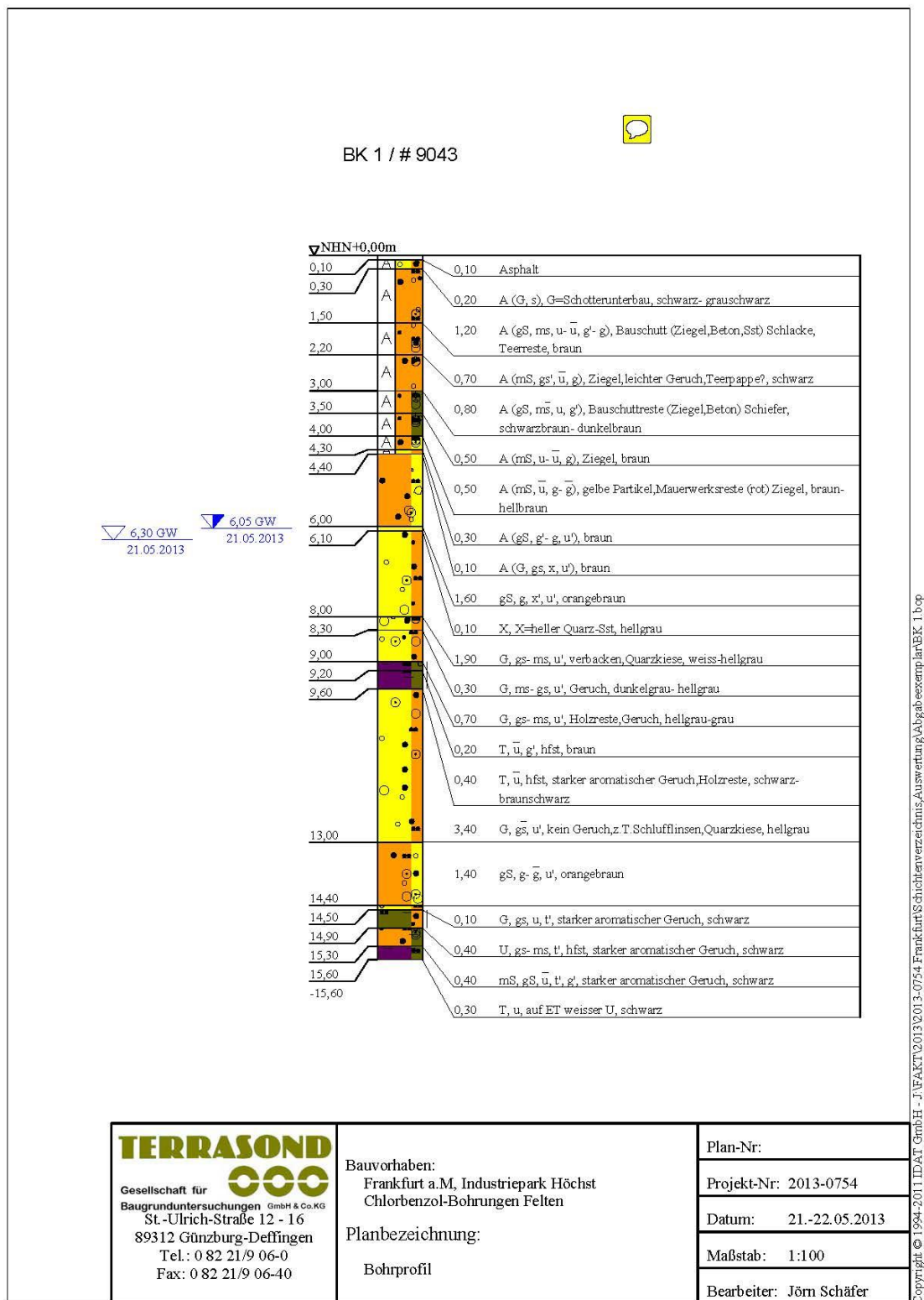
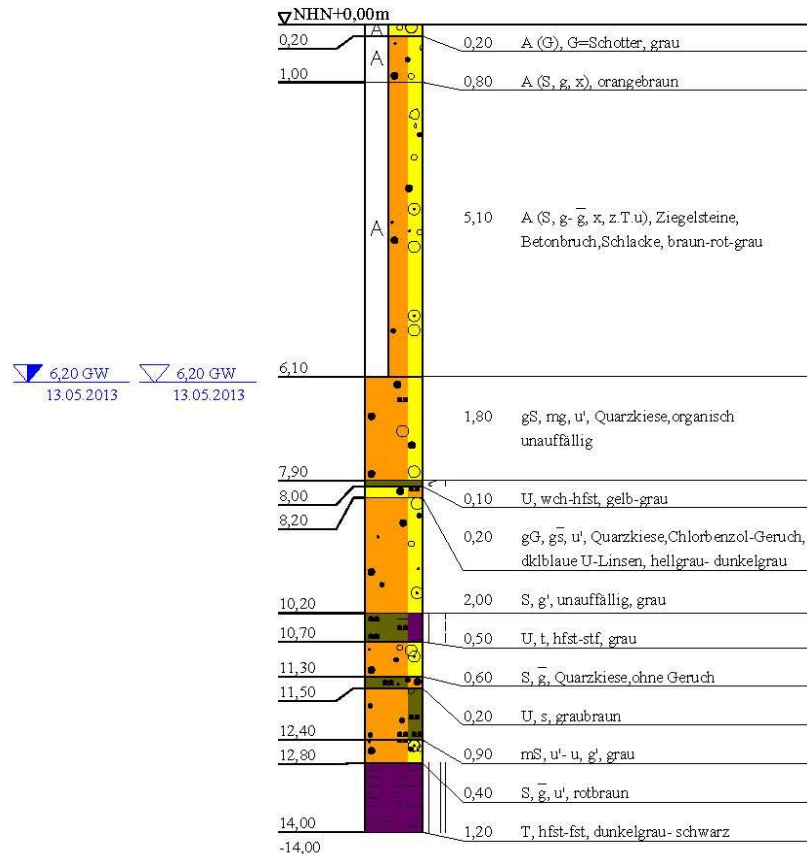


Abbildung 59: Bodenprofil BK2.1

BK 2 / # 9044

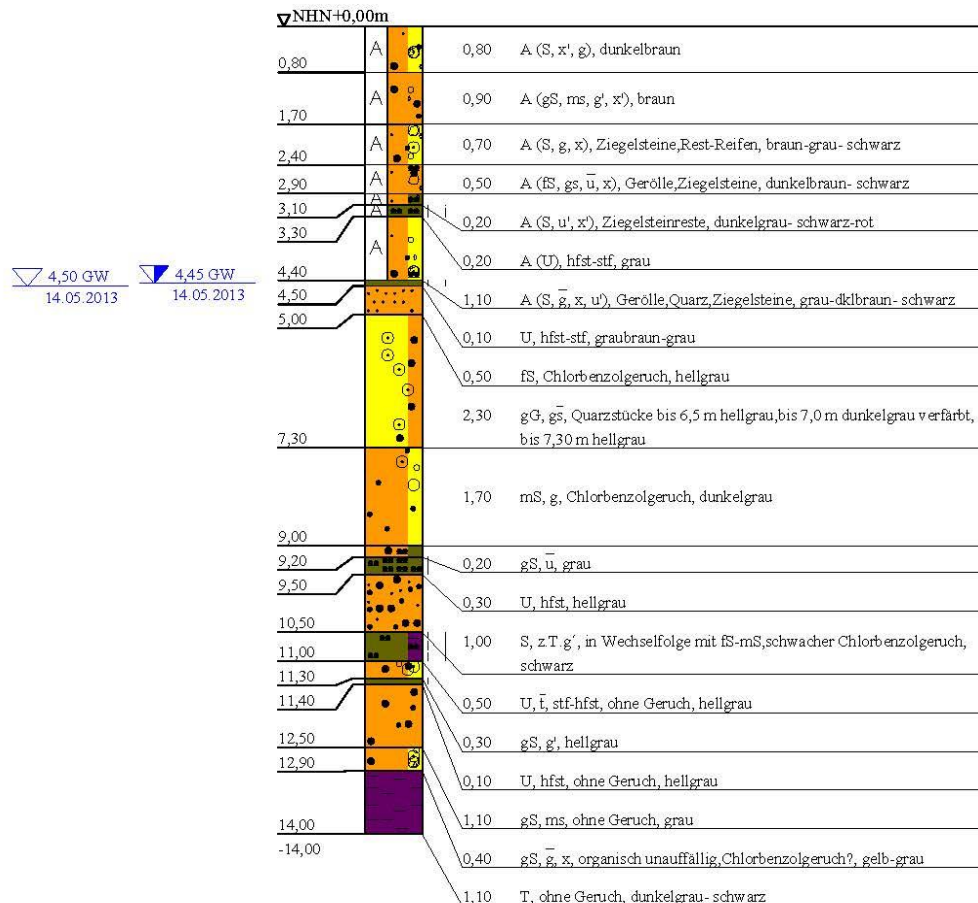


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 13.-14.05.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 2.bop

Abbildung 60: Bodenprofil BK2.2

BK 3 / # 9045



TERRASOND
 Gesellschaft für
 Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG
 St.-Ulrich-Straße 12 - 16
 89312 Günzburg-Deffingen
 Tel.: 0 82 21/9 06-0
 Fax: 0 82 21/9 06-40

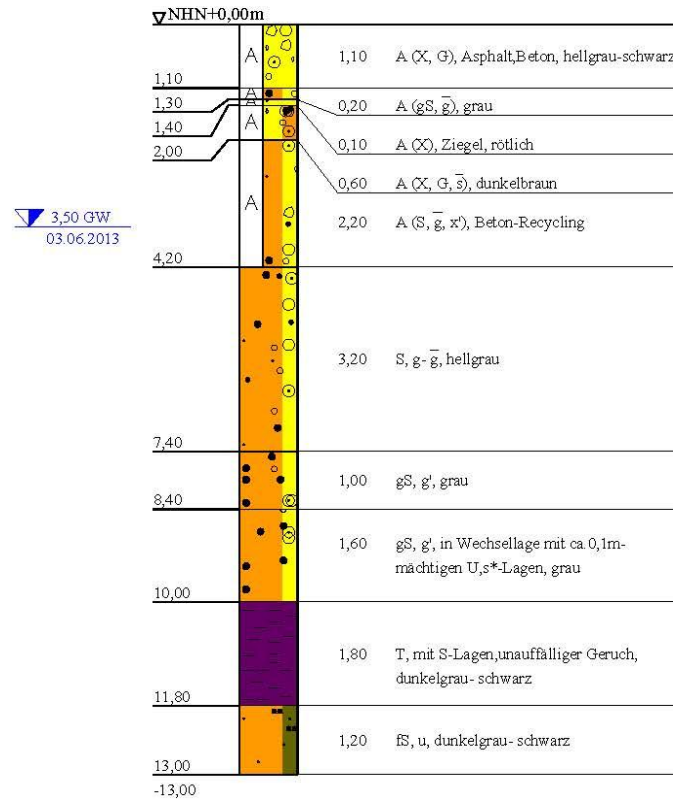
Bauvorhaben:
 Frankfurt a.M., Industriepark Höchst
 Chlorbenzol-Bohrungen Felten
 Planbezeichnung:
 Bohrprofil

Plan-Nr:
 Projekt-Nr: 2013-0754
 Datum: 14.-15.05.2013
 Maßstab: 1:100
 Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - JVAKT20132013-0754 Frankfurt Schichtenverzeichnis: Auswertung Abgabexemplar BK 3 b 9

Abbildung 61: Bodenprofil BK2.3

BK 4 / # 9047

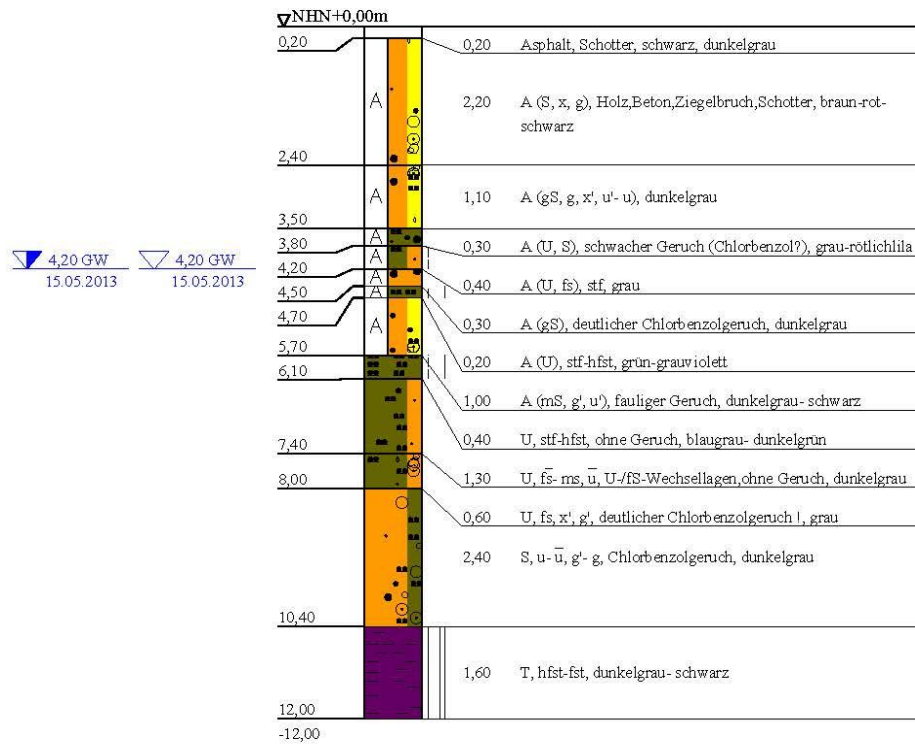


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 03.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 4 b.qp

Abbildung 62: Bodenprofil BK2.4

BK 5 / # 9048

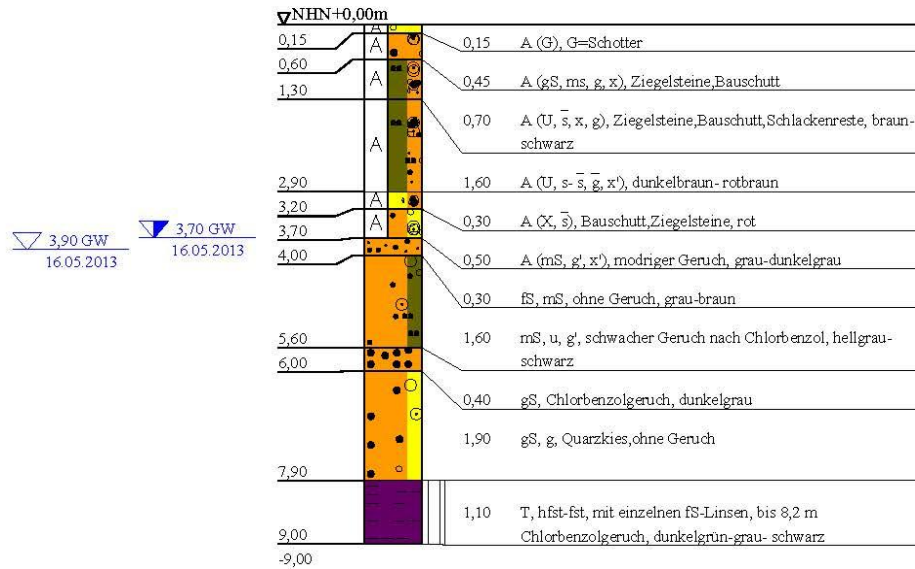


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 15.05.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - JVAKT2013/2013-0754 Frankfurt/Schichtenverzeichnis/Auswertung/Abgabexemplar/BK 5 bop

Abbildung 63: Bodenprofil BK2.5

BK 6 / # 9049

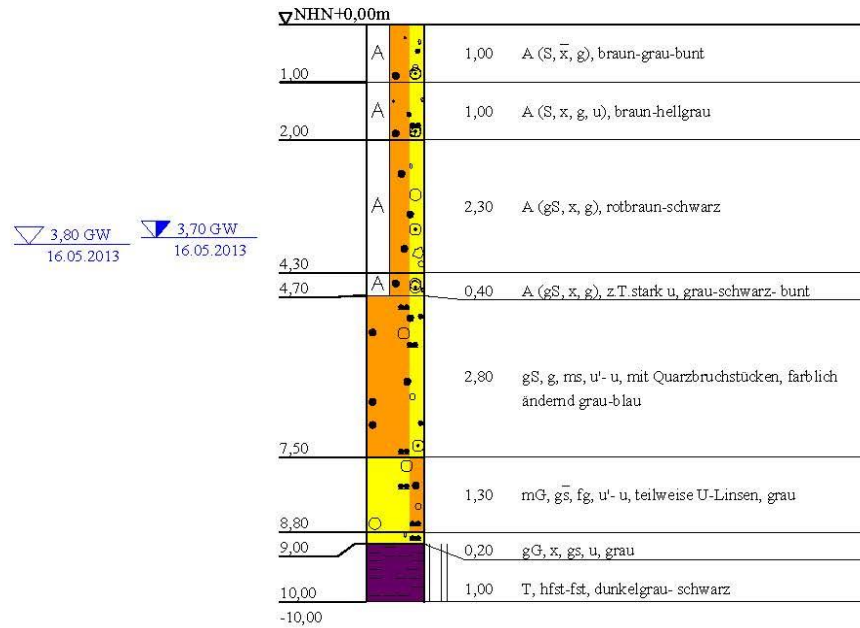


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 16.-21.05.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 6 bop

Abbildung 64: Bodenprofil BK2.6

BK 7 / # 9050

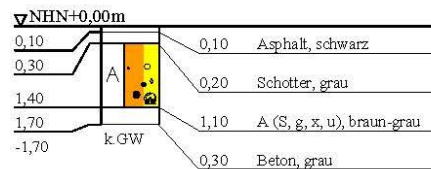


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 16.05.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 7.bop

Abbildung 65: Bodenprofil BK2.7

BK 8 / # 9051



(Bohrung auf Anweisung abgebrochen, Hindernis)

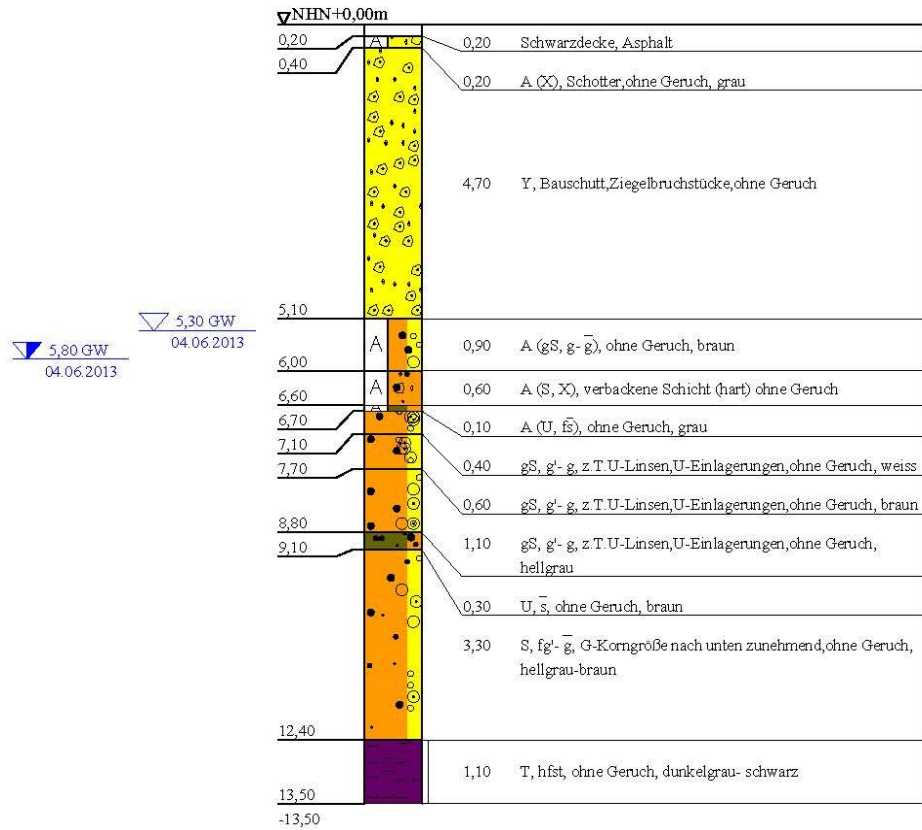
TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 21.05.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 8.bop

Abbildung 66: Bodenprofil BK2.8

BK 9 / # 9052

(ehem. Br. 2915)

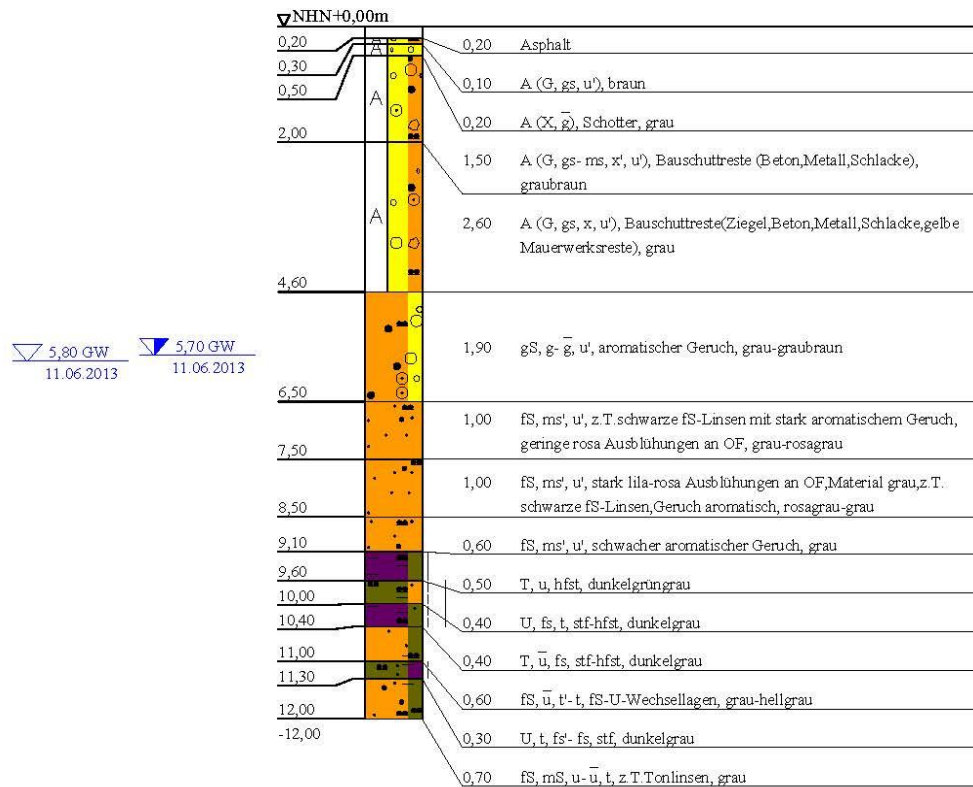


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 03.-04.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - JVAKT2013/2013-0754 Frankfurt/Schichtenverzeichnis/Auswertung/Abgabexemplar/BK 9 - ehem. Br. 2915 - bop

Abbildung 67: Bodenprofil BK2.9

BK 11 / # 9054

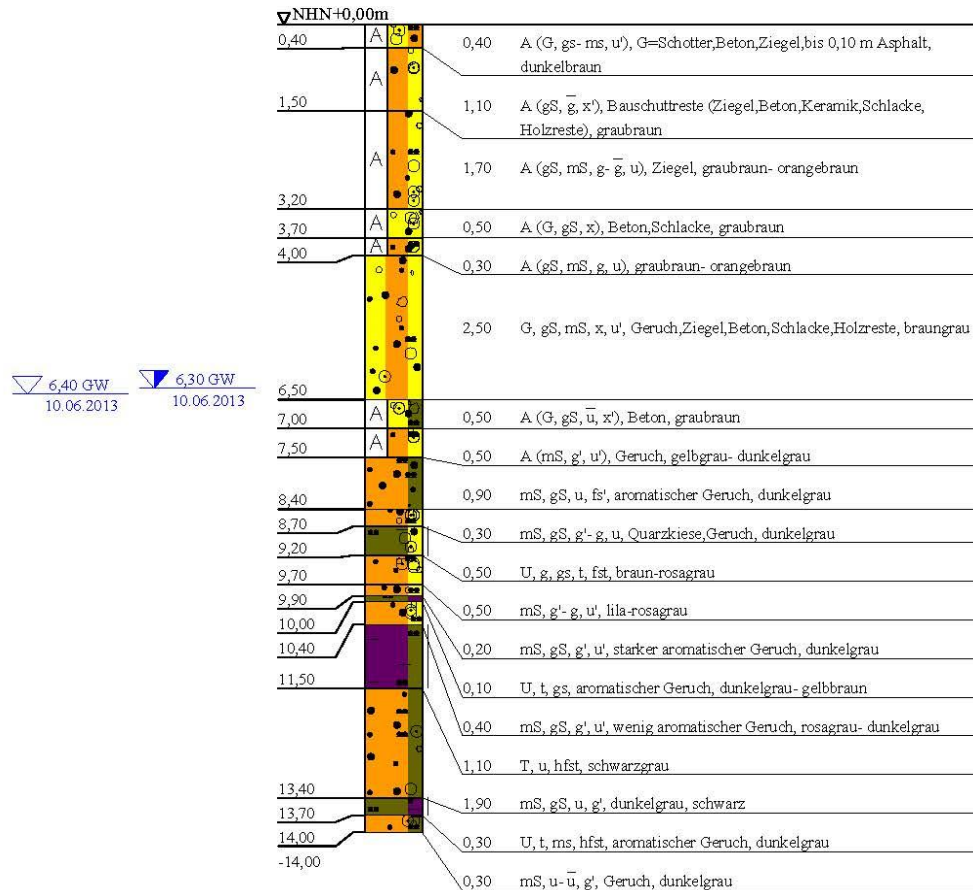


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M. Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 11.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J/FAKT/2013/2013-0754 Frankfurt/Schichtenverzeichnis/Auswertung/Abgabexemplar/BK 11.bop

Abbildung 68: Bodenprofil BK2.10

BK 12 / # 9055

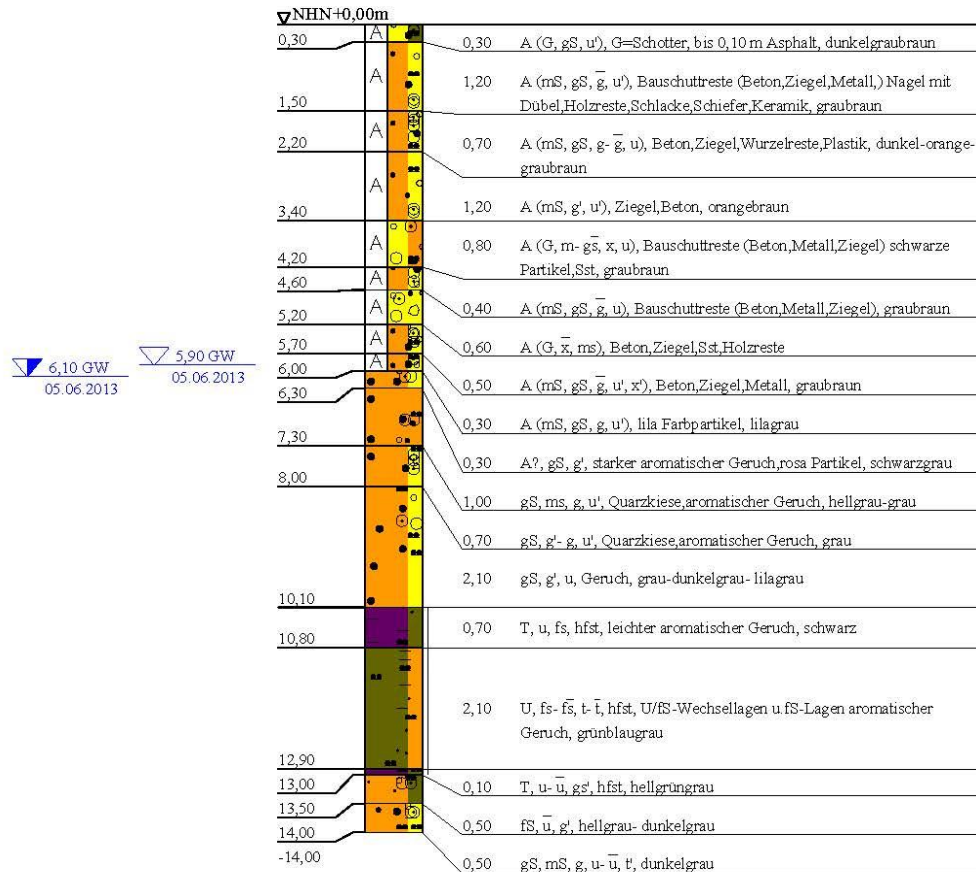


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co.KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M, Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 10.-11.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 12.bop

Abbildung 69: Bodenprofil BK2.12

BK 13 / # 9056



TERRASOND
 Gesellschaft für
 Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG
 St.-Ulrich-Straße 12 - 16
 89312 Günzburg-Deffingen
 Tel.: 0 82 21/9 06-0
 Fax: 0 82 21/9 06-40

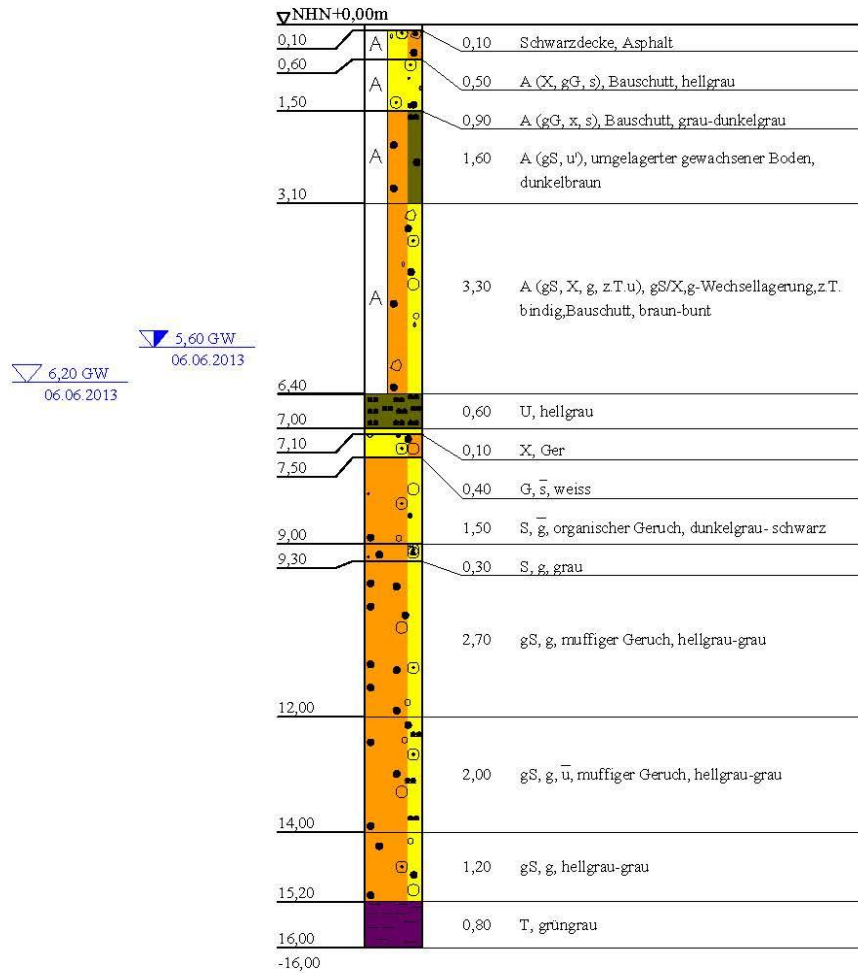
Bauvorhaben:
 Frankfurt a.M., Industriepark Höchst
 Chlorbenzol-Bohrungen Felten
 Planbezeichnung:
 Bohrprofil

Plan-Nr:
 Projekt-Nr: 2013-0754
 Datum: 04.-05.06.2013
 Maßstab: 1:100
 Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J:\FAKT\2013\2013-0754 Frankfurt\Schichtenverzeichnis\Auswertung\Abgabexemplar\BK 13.bop

Abbildung 70: Bodenprofil BK2.13

BK 14 / # 9057

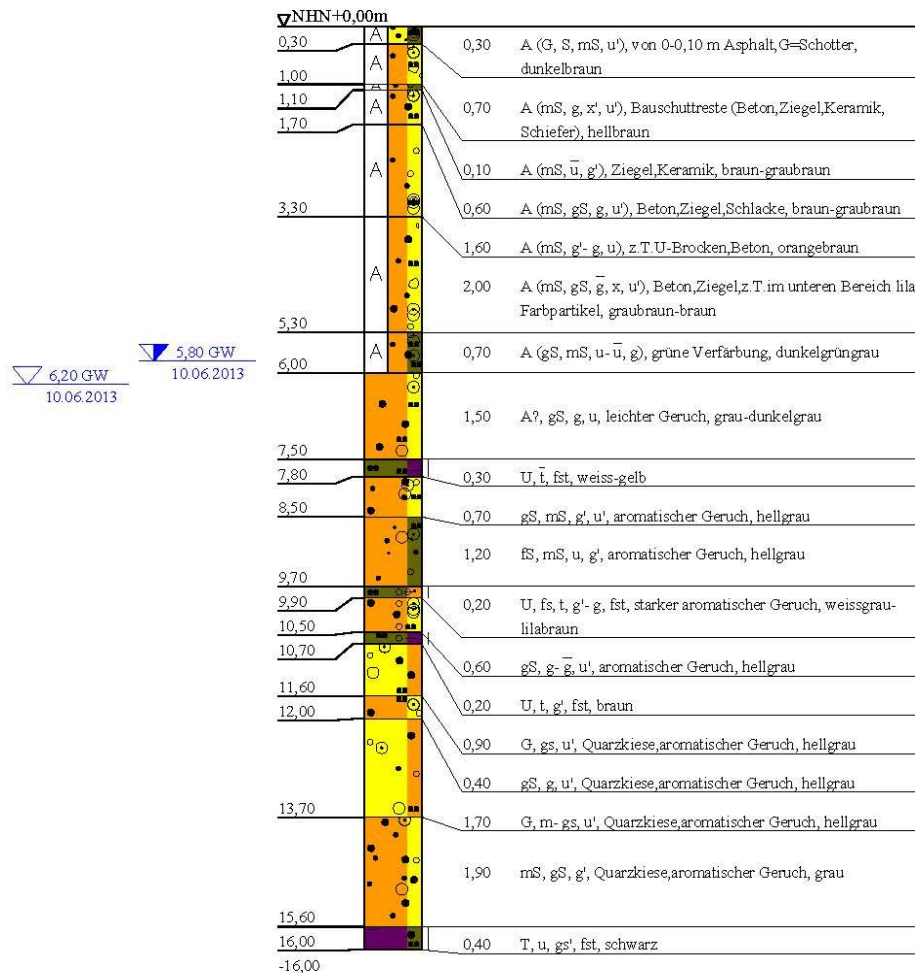


TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 05.-06.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - J/FAKT/2013/2013-0754 Frankfurt/Schichtverzeichnis/Auswertung/Abgabexemplar/BK 14.bop

Abbildung 71: Bodenprofil BK2.14

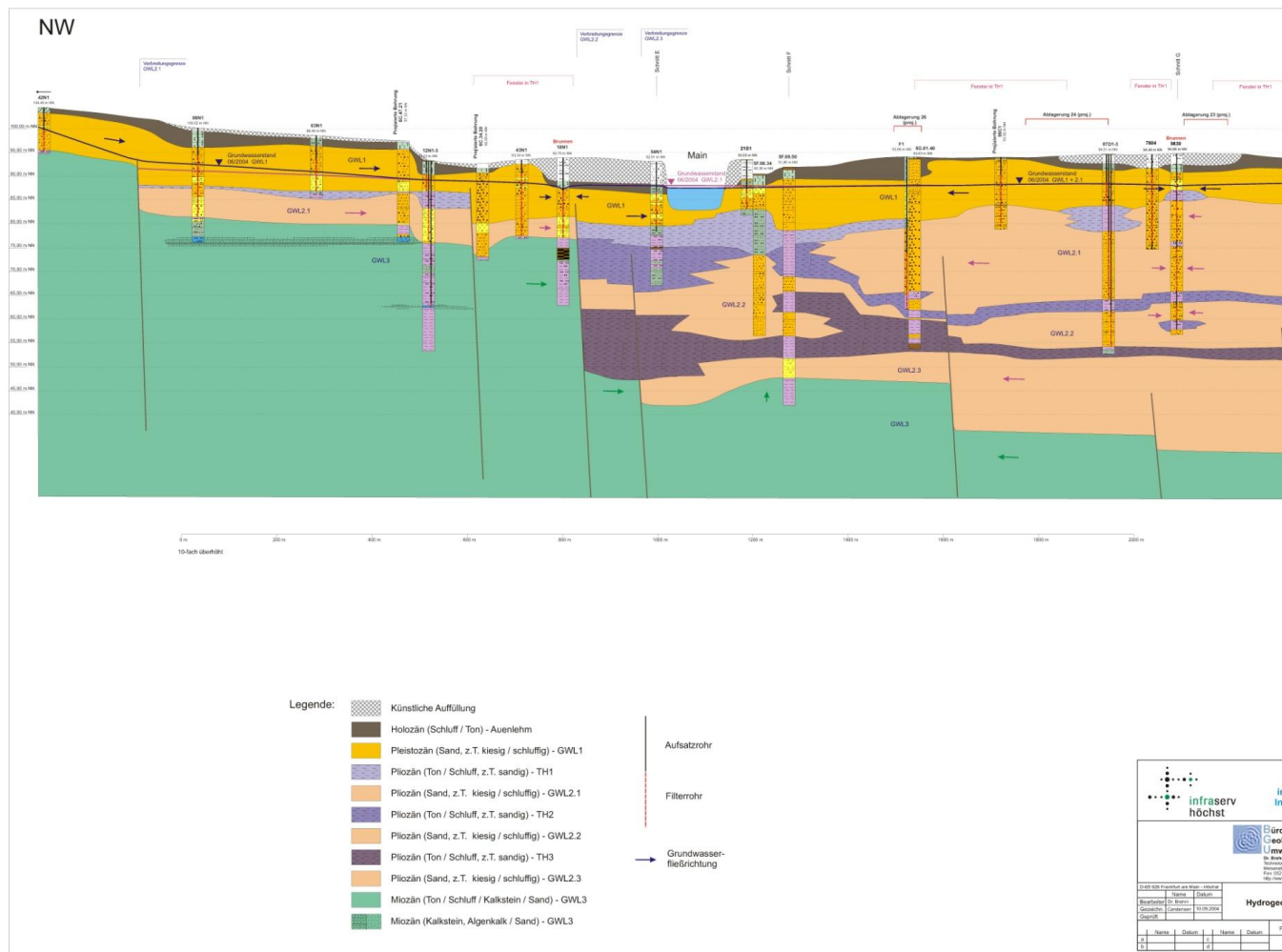
BK 15 / # 9058



TERRASOND Gesellschaft für Baugrunduntersuchungen GmbH & Co. KG St.-Ulrich-Straße 12 - 16 89312 Günzburg-Deffingen Tel.: 0 82 21/9 06-0 Fax: 0 82 21/9 06-40	Bauvorhaben: Frankfurt a.M., Industriepark Höchst Chlorbenzol-Bohrungen Felten Planbezeichnung: Bohrprofil	Plan-Nr:
		Projekt-Nr: 2013-0754
		Datum: 10.06.2013
		Maßstab: 1:100
		Bearbeiter: Jörn Schäfer

Copyright © 1994-2011 IDAT GmbH - JVAKT2013/2013-0754 Frankfurt Schichtenverzeichnis, Auswertung, Abgabexemplar BK 15 bop

Abbildung 72: Bodenprofil BK2.15



73: Exemplarischer Hydrogeologischer Schnitt des Untergrundes Abbildung des IPH

Erklärung gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs 09 vom 07. Juli 2004 § 17 (2)

„Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe.

Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht.

Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.“

Gießen, Juli 2018

Ich danke meinem Betreuer Prof. Dr. Stefan A. Gäth, der mir die Durchführung dieser Dissertation ermöglicht hat.

Meiner Familie danke ich für die Geduld, das Vertrauen und dafür, immer für mich da gewesen zu sein.

Ich danke meinen Kollegen des Instituts für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement für ein angenehmes und sehr hilfreiches Arbeitsumfeld.

Besonders danken möchte ich Horst Herzog und den Mitarbeitern der INFRASERV für die große Hilfe während der Freilandstudien auf dem Industriepark Höchst und den sehr hilfreichen Diskussionen zu den Ergebnissen.

Vielen Dank an alle Personen die mich im Verlauf der Arbeit unterstützt, motiviert und begleitet haben!